Digitized by Google

Hoe. 49940

UNIVERSITEITSBIBLIOT

900000199131

Digitized by Google

Digitized by Google

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften

von

Jacob Berzelius.

Abgegeben an die schwedische Akademie der Wissenschaften, den 31. März 1828.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

Dr. F. Wöhler.

Achter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1829.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt.

Physik und unorganische Chemie.

		Seite
Schall.	Dessen Schnelligkeit in der Luft	1
	— — im Wasser	2
	Theorie der tönenden Vibrationen	4
	Versuche über den Schall von Savart	7
	Rotation tönender Vibrationen	8
	Der Ton in Pfeifen	9
	Mikrophon von Wheatstone	9
	Kaleidophon von Demselben	10
	Thermoharmonika	11
Licht.	Dispersion des Lichts	11
	Microscop von Diamant	12
	Nordlicht	14
Die electrischen Kräfte.	Eigenschaften der Leiter nach der Entladung einer electrischen Säule	15
	Electrochemische Versuche von Nobili	18
	Chemische Wirkung von sehr schwachen elect. Einflüssen	20
	Electrischer Zustand des Turmalins	25
	Frictionselectricität	25
Magnetische Kraft.	Rotations-Magnetismus	26
	Wirkung von rotirenden Eisenkugeln	27
	Photomagnetische Phänomene	28
	Vertheilung der magnetischen Kraft in gewöhnlichen Magnetstäben	28
	Magnetismus von glühendem Eisen	30
	Ohne Glühen den Magnetismus aus Stahl wegzunehmen	31
	Sideroscop von le Baillif	32
	Magnetische Polarität von Eisenlegirungen	33
	Magnetische Wirkungen von Wismuth und Antimon	35
	Magnet. Polarität der Erde	35
	Scharfe Messungs-Methode der Declination	35
	Beobachtete Declinationen und Inclinationen	36
	Tägliche und jährliche Variationen der Magnetnadel	36
	Ursache der Polarität der Erde und ihrer täglichen Variationen	37
Wärme.	Wärmeleitungsvermögen der Körper	39

*

Digitized by Google

		Seite
	Ausdehnung krystallisirter Körper durch die Wärme	40
	Ausdehnung der Körper durch Schmelzen	43
	Flüssigkeit des geschmolzenen Schwefels bei ungleichen Temperaturen	44
	Specifische Wärme der Gase	45
	Entbindung von Wärme durch Compression der Gase	47
	Thermometer	50
	Aethrioscop	50
Allgemeine Verhältnisse bei den Gasen.	Das Mariottische Gesetz gilt nicht für alle Gase	51
	Ausströmung der Gase	
	a) durch eine feine Oeffnung auf eine ebene Fläche	55
	b) durch lange Röhren	58
	c) durch Oeffnungen von sehr hoher Temperatur	60
	d) durch feine Sprünge	62
	Elasticität des Pulver-Gases	63
Allgemeine Verhältnisse der liquiden Körper.	Verbesserungen am Barometer	64
	Mittlere Barometerhöhe	64
	Zusammendrückung von Flüssigkeiten	65
	Durchgehen von aufgelösten Stoffen durch feuchte Häute	69
Elasticität fester Körper.	Endosmose und Exosmose	71
	Lagerhjelm's Versuche darüber	72
	Neue Methode *Stickgas* zu bereiten	80
Metalloïde.	*Phosphor*, neue Verbindung mit Wasserstoff	80
	Brom, Vorkommen desselben	81
	Darstellung desselben	82
	Starres Brom	82
	Verkaufspreis	83
	Jod, Darstellung desselben	84
	Jodschwefel	86
	Fluor	86
	Kohlenstoff, Zersetzung von Kohlenwasserstoff durch verminderten Druck	86
	Jodkohlenstoff	87
	Bromkohlenstoff	88
	Chlorcyan	89
	Bromcyan	94
	Neues Gas aus Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff	95
Säuren.	*Schwefelsäure*, wasserfreie und Schwefel	95
	Schwefelsäure mit Tellur und Selen	98
	Salpetersäure, ihr Wassergehalt	99
	Reagens auf Salpetersäure	100
	Blausäure, Bereitung	101
	Unterphosphorichte Säure, Zusammensetzung	101
Metalle.	Fällung der Metalle unter einander	103
	Superoxyd von Kalium und Baryum	106
	Reaction auf Kali	107
	Fällung der Talkerde	107

Digitized by Google

		Seite
	Aluminium	108
	Höheres Oxyd desselben vermuthet	112
	Eisen, Stahlbildung	113
	Boreisen	114
	Ammoniakbildung bei Oxydation des Eisens	115
	Blei, dessen Oxyde	115
	Kupfer, Entdeckung vor'm Löthrohr	117
	Gold-Purpur	117
	Tellur	118
	Chrom, Untersuchung von Thomson	120
	Braunes Chromoxyd	121
	Chromoxydul	125
	Chromsäure	125
	Arsenik	126
	Arsenikprobe bei medicolegalen Untersuchungen	128
	Jodarsenik	131
	Selen, neue Oxydationsstufe desselben	131
	Reduction des Selens durch Metalle	134
	Bromselen	134
Salze.	Verschiedene Krystallform und Wassermenge derselben, je nach der Temperatur, wobei sie krystallisiren	134
	Verwitterung der Salze	137
	Allgemeine Ansichten über die Salze und den Begriff von Salz	137
	Doppel-Chlorüre, von Bonsdorff	143
	Doppel-Jodüre, von Boullay	144
	Doppelsalze von Chlor und Jod, von Liebig	148
	Phosphorichtsaure Salze, von H. Rose	149
	Schwefelsaures Kali	152
	Salpetersaures Natron	152
	Kochsalz, Doppelsalz mit schwefelsaurem Natron	153
	Chlornatron	153
	Untersuchungen über die Chloralkalien	154
	Neues jodsaures Salz	170
	Neue Form vom Borax	171
	Oxydation durch chlorichtsauren Kalk	171
	Gewinnung von Bittersalz	173
	Phosphorsaure Talkerde	173
	Chlorberyllium	174
	Chloraluminium	174
	Schwefelsaure Thonerde	176
	Mangansuperfluorid	176
	Mangansuperchlorid	177
	Schwefelsaures Eisenoxyd	177
	Cyaneisenkalium	179
	Schwefelsaures Bleioxyd	180
	Chromsaures Bleioxyd	180
	Salpetersaures Wismuthoxyd	181
	Salpetersaures Quecksilber und Chlorquecksilber	181
	Chlorsilber-Natrium	182

Digitized by Google

		Seite
	Salpetersaures und schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak	182
	Chromsaures Silberoxyd	183
	Salze von Palladium	183
	Weinsaures Antimonoxyd-Kali	184
	Oxalsaures Antimonoxyd-Kali	185
Chemische Analyse.	Trennung von Mangan und Talkerde	186
	Trennung von Mangan und Kobaltoxyd	186
	Trennung von Blei und Wismuth	187
	Prüfung des Schwefelkieses auf Gold	187

Mineralogie.

Mineral-Systeme.	Von Nordenskiöld	188
	Von v. Bonsdorff	191
	Von Keferstein	192
	Isochromatische Linien in Krystallen	194
	Farbenspiel der Mineralien	195
	Mineralogische Formeln	195
	Epigenien von Mineralien	195
Neue Mineralien.	*a) Metallische.*	
	Neuer Schwefelkies	196
	Neues Schwefelkupfer, Kupferindig	196
	Tesseralkies	196
	Berthierit	197
	Sternbergit	197
	Mohsit	197
	Wismuthblende	198
	Uranblüthe	198
	Jodzink und Bromzink	198
	Jodquecksilber	199
	b) Nicht metallische.	
	Osmelith	199
	Glaukolith	199
	Oxhaverit	200
	Murchisonit	200
	Isopyre	201
	Nontronit	201
Früher bek. Mineralien. Gediegene Metalle.	Gediegen Eisen und Stahl	201
	Platin	202
	Gold	207
	Electrum	208
Schwefel-metalle.	Schwefelwismuth	208
	Rothgültigerz	208
	Unterantimonichtschwefliges Schwefelblei	209
Oxyde.	Eisenerze	210
	Saphir	211
	Quarz	211

Digitized by Google

		Seite
	Haytorit	211
	Gelatinöser Quarz	211
	Anatas	212
Silicate	Davyn	212
	Hälleflinta von Sala	212
	Natronspodumen	213
	Indianit	213
	Fahlunit	213
	Neuer Fahlunit	215
	Glimmer	215
	Chlorit	216
	Talk	217
	Turmaline	218
	Essonit	220
	Schillerspath	221
	Augit	221
	Chrysolith	221
	Euklas	221
	Allophan	221
	Bolus	222
	Mondmilch	222
	Grünes pulverförmiges Mineral	223
Titanat.	Ilmenit	224
Carbonate.	Spatheisenstein mit Wasser	224
	Eisenhaltige Talkspathe	225
	Kohlensaures Eisenoxydul-Manganoxydul	225
	Magnesia alba	225
	Gay-Lussit	226
Phosphate.	Limonit	226
	Phosphorsaures Eisenoxydul	227
	Phosphorsaures Blei	227
	Türkis	227
	Wagnerit	227
	Apatit	227
Sulphate.	Polyhalit	228
	Misy	228
	Kalkschwerspath	229
Fluorür.	Leuchtender Fluſsspath	229
Jodür.	Jodsilber	230
	Ammoniak in Mineralien	230
	Fluor in Mineralien	230
	Meteorstein	231
	Steine als Hagelkörner	231
Organische	Bernstein	231
Ueberreste.	Bergtalg, Schererit	232
Wasser.	Salpetersäure im Regenwasser	233
	Entstehung der Mineralquellen	234
	Untersuchungen über Mineralwasser	235
	Wasser vom Gesundbrunnen zu Ronneby	237

Digitized by Google

		Seite
	Wasser vom Flusse Sagis	238
	Wasser vom todten Meere	238

Pflanzenchemie.

Allgemeine	Temperatur der Pflanzen	239
	Wirkung der Gifte auf das Pflanzenleben	240
	Wirkung der Gase	240
	Wirkung der Blausäure	241
	Elementare Analysen verschiedener Pflanzenstoffe	241
	Eigene Zusammensetzung der Nahrungsstoffe	242
Pflanzen-säuren.	Citronensäure	244
	Mekonsäure	245
Vegetabili-sche Salz-basen.	Chinin und Cinchonin	246
	Verfälschung von schwefelsaurem Chinin	247
	Essigsaures Morphin	247
	Cynapin	247
	Jalappin	248
	Solanin	248
Indifferente Pflanzen-stoffe.	Stärke von Arrowroot	248
	Legumin	249
	Althäin	249
Fette Oele.	Ricinusöl	250
	Oel aus der Wurzel von Filix Mas	254
	Verhalten der Oele zu salpetersaurem Quecksilberoxydul	255
	Wachs	256
	Verfälschung desselben mit Talg	257
	Die weiſsen Körner im Opodeldok	257
Flüchtige Oele.	Gewürznelkenöl mit Salzbasen	258
	Oel von Pelargonium odoratissimum	260
	Entdeckung von Alkohol in flüchtigen Oelen	260
	Ammoniak und flüchtige Oele	260
	Camphen	261
Harze.	Styracin	261
	Scammonium	261
	Harze und Salzbasen, von Unverdorben	261
Pflanzen-farben.	Indigo	273
	Krapp	273
	Alizarin, neue Darstellungsart	274
	Xanthin	275
	Farbstoff des Weins	276
Extracte.	Bitterer Stoff in Cassia Fistula	277
	in Cicuta virosa	277
	in Digitalis purpurea	278
	Schillerstoff	279
Zerstö-rungspro-	*a)* Durch Salpetersäure. Eigene Säure von Stärke	279

		Seite
ducte der Pflanzen-stoffe.	Kohlenstickstoffsäure	279
	Indigsäure und Indigharz	281
	b) Durch Gährung.	
	Höchste Dichtigkeit des wasserhaltigen Alkohols	283
	Alkoholgehalt des Weins	284
	Zusammensetzung des Alkohols, von Duflos	284
	Zusammensetzung des Alkohols, Aethers, Weinöls und der Weinschwefelsäure, von Dumas und Boullay	286
	Zusammensetzung der säurehaltigen Aetherarten	287
	Verhalten des Aethers zu anderen Körpern	297
	Bromwasserstoffäther	298
	c) Producte der Fäulniſs.	
	Ammoniakbildung von stickstofffreien Pflanzenstoffen	298
	Analyse eines vermoderten Getreides	299
	Moder oder Humussäure	299
	d) Trockne Destillation.	
	Verkohlung	300
	Holzsäure	300
	Brandöl und Brandharz	304
	Pflanzenanalysen	305

Thierchemie.

Flüssigkeit im Rückenmarkscanal	307
Blut	307
Blut in der Gelbsucht	308
Venen-Concretion	309
Verrichtungen der Galle	309
Chylus, seine Zusammensetzung	311
Galle und Leberparenchym	313
Kindswasser	314
Käseartiger Ueberzug des Foetus	314
Knorpel	314
Thymusdrüse	315
Urin	315
Harnsteine	316
Hautausdunstung	316
Käsestoff	317
Gefaulter Käse	317
Aposepedin	317
Falsche Membran	319
Masse in einem Ovarium	319
Hirn-Concrement	319
Fettgeschwulst	319
Fett, Destillation desselben	320
Aufbewahrung der Mollusken	320
Analyse vom Fischroggen	320

Digitized by Google

	Seite
Calandra granaria	320
Zerstörungsproducte von thierischen Stoffen	321
Odorin	322
Animin	323
Olanin	323
Ammolin	325

Geologie.

Wärme der Erde	326
Aberrationen in der Länge des Secundenpendels	328
Bildung der Flötzformation	328
Geschiebe	329
Vulcane	330
Vulkanische Eruptionen durch Spalten	333
Vulcan auf Island	333
Erdbeben	334

Phy-

Digitized by Google

Physik und Chemie.

Schall. Dessen Schnelligkeit.

Bekanntlich ist die durch Versuche aufgefundene Schnelligkeit des Schalles $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ gröſser, als aus Newton's Formel folgt, und dieser Umstand beruht, wie Laplace zeigte, darauf, daſs die Schallwellen, indem sie die Luft vor sich zusammendrükken, Wärme entwickeln, wodurch sich die Elasticität der Luft vermehrt, obgleich diese Wärme im Augenblick nachher durch die Expansion der Luft wieder aufgenommen wird (Jahresb. 1825. p. 2.). In Folge hiervon bestimmte Laplace, daſs die Schnelligkeit des Schalles gleich groſs ist mit der aus Newton's Formel folgenden Schnelligkeit, multiplicirt mit der Quadratwurzel aus dem Verhältniſs zwischen der specifiſchen Wärme der Luft bei einem constanten Druck und ihrer specifiſchen Wärme bei einem constanten Volum. — Nach Versuchen von Clement und Desormes, und späteren von Gay-Lussac und Welter, hat Ivory *) das Verhältniſs zwischen der freien und der gebundenen Wärme der Luft, bei Veränderung des Volums der letzteren unter einem constanten Druck, zu bestimmen und die genaue Zahl aufzufinden gesucht, welche dieses Verhältniſs ausdrückt, was, nach den Versuchen von Gay-Lussac und Welter, bei bedeutend verschiedenen Temperaturen fast constant ist; und ich werde

*) Philosophical Magazin and Annals of Philosophy, by R. Taylor and R. Phillips. I. 249.

Digitized by Google

nachher, bei der specifischen Wärme der Gase, die von Ivory zur Bestimmung dieser Zahl angestellten Versuche anführen. Hiernach hat er eine für die Berechnung der Schnelligkeit des Schalles, bei einer gegebenen Temperatur und Pression, passende Formel aufgestellt; die von Newton kann, wenn p' und ϱ' Druck und Dichtigkeit in einer gegebenen Luftmasse bedeuten, mit $\sqrt{\frac{p'}{\varrho'}}$ ausgedrückt werden; aber die wirkliche Schnelligkeit ist $\sqrt{k \times \frac{p'}{\varrho'}}$, worin k ausdrückt: $1 + \frac{\alpha}{\beta}$, in dem α gleich $\frac{1}{480}$ oder die Veränderung des Luftvolums für 1° Fahrenheit, und β $\frac{2}{5}$ ist, eine Zahl, von der er glaubt, daſs sie das Verhältniſs der durch Comprimiren in der Luft entstehenden Temperatur zu derjenigen ausdrücke, welche nöthig ist, um bei constantem Druck dieselbe Volumverminderung zu bewirken. Ich werde weiter unten noch die gegen diese Formel mit Grund gemachten Einwürfe anführen.

Schnelligkeit des Schalles im Wasser.

Colladon und Sturm *) haben Untersuchungen über die Schnelligkeit des Schalls im Wasser angestellt. Sie bedienten sich hierbei einer im Wasser aufgehängten Glocke, die mit einem Hammer geschlagen wurde. Der Ton wird im Wasser nicht in der Entfernung gehört, so lange sich das Ohr auſserhalb des Wassers befindet, als aber eine am unteren Ende verschlossene Röhre von Eisenblech in das Wasser gesenkt und das Ohr an die obere Oeffnung gehalten wurde, so wurde der Ton ganz klar in

*) Annales de Chimie et de Physique. XXXVI. 236.

Digitized by Google

weiter Entfernung gehört, und konnte verstärkt werden, wenn das erweiterte und nach der Richtung des Tones gewandte Ende der Röhre mit einer Platte verschlossen wurde. Der Versuch wurde im Genfersee zwischen den beiden Städten Thonon und Rolle angestellt, wo der See 14000 Meter breit, ziemlich abschüssig tief ist, ohne Erhebungen auf dem Grund, und eine mittlere Tiefe von 140 Meter hat. Die Temperatur war an dem einen Orte + 7°, 9, und an dem anderen + 8°, 2. Die Entfernung zwischen der Glocke und der zum Auffangen des Tones bestimmten Röhre betrug 13487 Meter, und bei jedem Schlag mit dem Hammer wurde in demselben Augenblick $\frac{1}{2}$ Pfund Pulver abgebrannt, wovon zwar nicht die Flamme, aber doch der Blitz an den anderen Punkten gesehen werden konnte, da nämlich wegen der Rundung der Erde die Bote sich gänzlich aus dem Gesicht verloren. In einigen und 40 Versuchen variirte die Schnelligkeit des Schalles zwischen 9'', 25 und 9'', 5. Sie nahmen, als die wahre Schnelligkeit, 9'', 4 an. Daraus folgt dann, daſs die Schnelligkeit des Schalles im Wasser bei + 8°, 1 Temperatur 1435 Meter auf eine Secunde beträgt. Da seine Schnelligkeit in der Luft bei + 10° und bei völliger Windstille 337,2 ist, so findet man, daſs seine Schnelligkeit im Wasser fast genau 4$\frac{1}{2}$ Mal gröſser ist. Als die Schnelligkeit aus Datis berechnet wurde, deren Bestimmung den Hauptgegenstand ihrer Untersuchung ausmachten, nämlich die Zusammendrückbarkeit des Wassers und der Umstand, daſs die Schallwellen darin nicht, wie in der Luft, Wärme entwickeln, so gab die Rechnung 1428 Meter, eine Uebereinstimmung,

Digitized by Google

die wohl bei einem Gegenstande von dieser Beschaffenheit vollständig genannt werden kann. — Sie bemerken übrigens, daſs der Schall, wenn er vom Wasser fortgepflanzt wird, von dem in der Luft hervorgebrachten ganz verschieden ist. In der Nähe kann man wohl in der Luft etwas von dem summenden Ton hören, welchen eine Glocke gewöhnlich nach dem Schlage gibt, wenn sie sich in der Luft befindet, aber im Wasser ist dieser Nachklang bedeutend vermindert, und wenn man in der Entfernung den Ton einer Glocke in der Luft hört, so wird fast nur der Nachklang gehört; im Wasser dagegen pflanzt sich nur der Schlag ganz trocken fort, gleich wie wenn er auf einen nicht vibrirenden Körper gethan worden wäre, ohne daſs das Ohr etwas auffaſste, was von der Entfernung einen Begriff gäbe. Zuletzt machen sie auf die groſse Analogie zwischen der Fortpflanzung des Schalles in Flüssigkeiten und den Erscheinungen beim Lichte aufmerksam.

Theorie der tönenden Vibrationen.

Poisson *) hat bekannt gemacht, daſs er mit einer Arbeit über die mathematische Theorie der Schwingungen tönender Körper, d. h. der Gesetze für Gleichgewicht und Bewegung elastischer Körper, beschäftigt sei. Er zeigt dabei, daſs die Kräfte, welche in einem elastischen Körper wirken, dessen kleinste Theilchen etwas weniges aus dem Gleichgewichtszustand gebracht sind, nicht durch Integrale dargestellt werden können, wie es Lagrange in seiner Mécanique analitique versuchte. Die gegenseitige Wirkung von zwei Portionen eines Körpers wird auf jedem Punkt ihrer Trennungsoberfläche unmittelbar durch eine

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 86.

vierfache Summe ausgedrückt; Poisson reducirt diese zu einer einfachen oder zu einer mit einer einzigen Variabeln aus. Diese Summe ist in dem natürlichen Zustande der Körper Null, und würde es, nach Poisson, auch nach der Verrückung der Theile sein, wenn sie in ein Integral verwandelt würde, woraus er den Schluſs zieht, daſs sie zu solchen Summen gehöre, welche nicht diese Veränderung erleiden können, obgleich die Variable, der sie entspricht, mit äuſserst kleinen Differenzen zunimmt. Der Hauptzweck von Poisson's Arbeit sind inzwischen die Schwingungen tönender Stäbe und Scheiben, und enthält sowohl Gleichungen, welche allen Punkten darauf gemeinschaftlich sind, als auch solche, welche nur ihren Grenzpunkten angehören. Eine Menge von Versuchen sind schon in dieser Materie von Chladni und Savart gemacht. Die Vergleichung zwischen diesen und dem Resultat des Calculs zeigt die Richtigkeit des letzteren auf eine befriedigende Art, wie Folgendes zum Theil darthut. Eine und dieselbe elastische Stange kann auf 4 verschiedene Arten tönen. Sie gibt 1) Längen-Schwingungen, wenn sie der Länge nach zusammengedrückt oder ausgestreckt wird; 2) Normal-Schwingungen, wenn sie perpendicular gegen die Längendimension zusammengedrückt oder ausgedehnt wird; 3) gewundene Schwingungen, die durch Umdrehen um die Axe entstehen, und 4) transversale Vibrationen, die durch Biegen entstehen. Diese vier tönenden Vibrationen beruhen auf derselben Rigidität der Materie, und müssen also unter einander im Zusammenhang stehen, so daſs wenn der Ton von einer derselben bekannt ist, jeder von einer der 3 andern davon abgeleitet

muſs werden können. Dieses Problem ist von Poisson gelöst worden.

Die Gesetze für die Längen-Schwingungen sind dieselben, wie für die Luft in den Flöten, wenigstens wenn man den Einfluſs von der Dicke der Stange unberücksichtigt läſst. Die Normal-Schwingungen sind sehr verwickelt und begleiten immer die vorhergehenden, und von jenen rührt die Menge der auf der Dicke beruhenden Knoten her, deren Existenz von Savart erwiesen wurde. Hinsichtlich der gewundenen Schwingungen, so hat Chladni gefunden, daſs eine, mit dem einen Ende unbeweglich befestigte und mit dem anderen freie Stange durch diese denselben Ton gibt, den sie durch Transversal-Schwingungen geben würde, wenn sie $1\frac{1}{2}$ Mal länger wäre. Poisson hat gezeigt, daſs der durch Umdrehen entstehende Ton sich zu dem durch Biegen entstehenden verhalten muſs wie $\sqrt{10}$ zu 2, was nicht um $\frac{1}{20}$ von Chladni's Resultat abweicht; ein Unterschied, der sehr wohl unberücksichtigt gelassen werden kann, wenn man sich erinnert, daſs sich Chladni damit begnügte, das Verhältniſs nur in runder Zahl zu bestimmen. Das Verhältniſs der transversalen zu den Längen-Schwingungen beruht auf der Form der Stange. Poisson hat dasselbe für cylindrische und parallelepipedische Stangen bestimmt, und sein Resultat stimmt sehr nahe mit dem von Savart durch directe, zur Prüfung von Poisson's Formel angestellte Versuche überein. — Poisson bemerkt dabei, daſs der Umstand, daſs man mit groſser Genauigkeit die durch elastische Stangen hervorgebrachten Töne bestimmen kann, ein Mittel zur Bestimmung der Rigidität verschiedener Materien und ihres Widerstandes beim Biegen und Aus-

Digitized by Google

ſtrecken abgebe. Wir werden weiter unten ſehen, daſs dieſs wirklich von Lagerhjelm in Ausführung gebracht worden iſt.

Fortgeſetzte Verſuche über den Schall, von Savart.

Savart *) hat verſchiedene Verſuche beſchrieben, welche die Ausmittelung einer Art von ſecundären Schwingungen bei tönenden Körpern zum Endzweck hatten. Es iſt nämlich eine bekannte Sache, daſs tönende Körper mehreren Arten von Theilungen unterworfen ſein können, die ſich über oder neben einander legen, und die bei uns eine deutliche, aber gleichzeitige Wahrnehmung einer gröſseren oder geringeren Anzahl ungleicher Töne hervorbringen können. Aus einem ſolchen Grunde hört man, neben dem Grundton, mehrere, mit demſelben coexiſtirende ſcharfe Töne, wenn eine Luftſäule, eine Saite, eine Membran oder eine Glasglocke tönt. In vielen Fällen kann man dieſs auch auf andere Weiſe, als durch das Gehör, darthun, in anderen iſt das Gehör die einzige Art, dieſs zu entdecken; letzteres iſt z. B. mit der Glocke bei einer Harmonica der Fall, erſteres dagegen mit einer Saite, bei welcher man deutlich ſieht, wenn man das Auge in die Verlängerung der Axe einer längeren Saite in tönendem Zuſtand richtet, daſs ſie ſich in 2 oder 3 vibrirende Theile theilt, indem ſie ſich zugleich in ihrer ganzen Länge biegt, um den tiefſten Ton, deſſen ſie fähig iſt, zu geben. Dieſe gleichzeitigen Subdiviſionen ſcheinen in allen Körpern mit der gröſsten Leichtigkeit zu entſtehen; es iſt aber immer eine unter denſelben, welche mit den Hauptſchwingungen in näherem Zuſammenhang als die übrigen ſteht, und die deutlich

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 187.

Digitized by Google

genug ist, um durch eine mit derjenigen analoge Methode dargethan werden zu können, die man zur Erkennung der ungleichen Biegungen anwendet, welche feste Körper im tönenden Zustand erleiden. Wird daher eine dünne Scheibe von einer elastischen tönenden Substanz mit einem Gemenge von Sand und einem noch feinern Pulver bedeckt, und dann in tönende Schwingung versetzt, so zeigen die von den Sandkörnern gebildeten Figuren die Hauptschwingungsart an, während das feinere Pulver eine andere, mehr verwickelte darstellt, welche indessen mit der ersteren in einem solchen Zusammenhang steht, daſs, wenn diese gegeben ist, letztere daraus vorausgesehen werden kann. Daraus folgt, daſs ein tönender Körper nicht allein der Sitz einer Menge von sich über einander legenden Biegungen ist, sondern daſs auch, unter diesen Biegungsarten, es immer zwei sind, welche sich vorzugsweise vor den anderen ausdrücken. Der Gegenstand von Savart's Versuchen ist die Darlegung dieser Thatsache gewesen; er untersuchte 1) die secundären Vibrationsarten bei kreisförmigen Scheiben, und 2) bei rectangulären Scheiben, bei Membranen, Stäben und Ringen; was aber das Specielle hiervon betrifft, so muſs ich auf die Abhandlung selbst verweisen.

Rotation tönender Vibrationen.

Dasselbe muſs ich auch hinsichtlich der Versuche thun, welche Savart anstellte, um eine rotatorische Bewegung darzuthun, welche in den vibrirenden Theilen (d. h. eine Rotation der Vibrationen) mehrerer Körper entstehen *). Man sieht dieſs auf einer runden Scheibe, die in dem

*) A. a. O. XXXVI. 257.

Digitized by Google

Mittelpunkt befestigt, mit Sand bestreut und mit einem Violinbogen, den man allmählig um die Peripherie herumführt, gestrichen wird. Dieselbe rotatorische Bewegung der vibrirenden Stellen entsteht von selbst durch einen raschen und starken Bogenstrich, wodurch die Scheibe noch nachzutönen fortfährt.

Der Ton in Pfeifen.

Auch muſs ich mich begnügen, bloſs hinzuweisen auf W. Weber's Abhandlung *) über die Gesetze für den Ton in den Pfeifen, d. h. für solche tönende Instrumente, in denen der Ton durch das Zittern einer beweglichen Zunge gegen eine unbewegliche entsteht, wie z. B. in den Kinder-Trompeten.

Mikrophon von Wheatstone.

Wheatstone hat ein Instrument beschrieben, womit schwache Töne von festen Körpern hörbarer gemacht werden, welches er Mikrophon nennt. Es besteht aus einem von Messing verfertigten Becken, welches zum Ohre paſst und um das äuſsere Ohr gesetzt werden kann, so daſs es gegen die harten Theile des Kopfes zu ruhen kommt. Mitten auf diesem Becken ist ein dicker, etwas langer Metalldrath befestigt, mit dessen freiem Ende der tönende Körper berührt wird, während man das freie Ohr mit der Hand zuhält. Hat man auf jedem Ohr ein solches Becken, so kann man die Dräthe biegen und ihre freien Enden vorn vereinigen, wodurch man um so stärker hört. Auf diese Weise entdeckt man Töne bei

*) Leges oscillationis oriundae, si duo corpora, diversa celeritate oscillantia, ita conjunguntur, ut oscillare non possunt, nisi simul et synchronice, exemplo illustratae tuborum linguatorum. Aut. W. Weber. Lips. 1827. Chladni hat daraus in Kastner's Archiv X. 443. einen Auszug gegeben.

Digitized by Google

festen Körpern und Flüssigkeiten, die so schwach sein können, daſs man sie auf keine andere Weise hört; aber tönende Vibrationen in der Luft werden dadurch nicht verstärkt fortgepflanzt. Dieses Instrument kann vielleicht in der Heilkunde von groſser Anwendbarkeit werden, wo es oft von groſser Wichtigkeit ist, die schwächsten Töne aus den inneren Theilen des Körpers vernehmen zu können.

Kaleidophon.

Noch ein anderes Instrument hat Wheatstone unter dem Namen Kaleidophon beschrieben *), womit man eine Art schöner Klangfiguren, verschieden von den gewöhnlichen, hervorbringen kann. Bekanntlich sieht man, wenn man ein glühendes Stückchen Kohle in einem Kreise schnell herum bewegt, den Weg des glühenden Punktes als einen zusammenhängenden feurigen Streifen. Man stelle sich nun vor, daſs ein Metallstab mit dem einen Ende befestigt und an dem anderen freien eine glühende Kohle befestigt sei, so wird das glühende Ende, wenn der Stab in tönende Schwingung versetzt wird, eine feurige Figur von einer gewissen Regelmäſsigkeit bilden, die sich, je nach der verschiedenen Art, durch welche der Stab in Schwingung versetzt wird, unendlich mannigfaltig verändern kann, ähnlich wie bei den Figuren in Brewster's bekanntem Kaleidoscop. Dieſs ist das Princip, welches dem Kaleidophon zu Grunde liegt. Dieses Instrument besteht aus einem kreisrunden Brett von 9 Zoll Durchmesser, worauf, in gleichen Abständen von einander und von dem Umkreise, 3 un-

*) The quaterly Journal of Science etc. I. 344. und Poggendorff's Annalen X. 470.

Digitized by Google

gefähr einen Fuſs lange Stahlstäbe senkrecht befestigt sind. In der Mitte steht noch ein vierter Stab, welcher in seiner halben Länge rechtwinklig gebogen ist. An dem Ende zweier der Stäbe sind kleine Platten befestigt, die zur Aufnahme verschiedenartig gefärbter, unten foliirter Glasknöpfchen dienen, und auf dem dritten und vierten Stabe sitzt eine nur foliirte, ungefärbte Kugel. Versetzt man nun im Sonnenschein oder bei dem Lichte einer Lampe (mit nur einer Flamme) durch kleine Stöſse, durch Streichen mit dem Bogen u. dergl. einen oder mehrere von diesen Stäben in zusammengesetzte, tönende Schwingungen, so werden von dem von den Knöpfchen abgespiegelten Bilde der Flamme symmetrische Figuren beschrieben, die unendlich mannigfaltig sein können. Der gebogene Stab gibt complicirtere Figuren, weil diese hier aus der ungleichen Richtung in der Bewegung des perpendiculären und horizontalen Theiles zusammengesetzt sind.

Thermoharmonica.

Für diejenigen, welche sich mit Arbeiten vor der Glasbläserlampe beschäftigen, ist es eine nicht ungewöhnliche Erscheinung, daſs eine Glasröhre beim Erwärmen oder Abkühlen in tönende Vibration kommt, nicht unähnlich dem Tone einer Glasharmonica. Marx hat die zur Hervorbringung dieses Tones bedingenden Umstände näher untersucht und es möglich gefunden, diese Ton-Erregung zu musikalischem Endzweck anzuwenden. Er kündigt deshalb vor der Hand eine Thermoharmonica an *).

Licht. Seine Dispersion.

Rudberg **) hat ein interessantes Verhält-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik, von Schweigger und Schweigger-Seidel. I. 132.

**) Poggendorff's Annalen IX. 483.

Digitized by Google

niſs hinsichtlich der Dispersion des Lichts bekannt gemacht. Von dem Satz ausgehend, daſs man, um die Dispersion des Lichtes nach den Ansichten der Undulations-Theorie erklären zu können, annehmen müsse, daſs beim Uebergang des Lichts aus der Luft in ein stärker brechendes Medium die Länge der Undulationen um so mehr abnimmt, je kürzer sie vorher waren, fand er, daſs zwischen den Undulationslängen einer gewissen Art von Strahlen in der Luft und denen, ihnen in einem andern Medium entsprechenden, folgendes Verhältniſs statt findet, nämlich $L = a \times l^m$, worin l die Undulationslänge in der Luft und L die in einem andern Medium bedeutet, und a und m zwei Zahlen sind, die sich nur mit der Natur des Mediums verändern. Vergleichungen zwischen den von Frauenhofer gemachten Beobachtungen und der aus dieser Formel abgeleiteten Rechnung bestätigen die Richtigkeit davon. Wir erwarten durch Rudberg's Arbeiten über diese Materie fernere und ausführlicher dargelegte Resultate.

Microscop von Diamant.

Eine für den Gebrauch der Vergröſserungsgläser aller Wahrscheinlichkeit nach sehr wichtige Entdeckung ist durch eine geglückte Anwendung von Diamanten, sowohl zu Microscopen mit einer Linse, als auch zu Objectivgläsern in zusammengesetzten, gemacht worden. Diese Idee ist zuerst von Goring, der sich viel mit Verbesserung und Vervollkommnung von Reflections-Microscopen beschäftigte, aufgestellt und, gegen alle Vermuthung, von Pritchard, Verfertiger optischer Instrumente in London, glücklich ausgeführt worden *). Er

*) The quaterly Journal I. 221. und II. 21.

Digitized by Google

verfertigte von einem ziemlich guten Diamanten eine biconvexe Linse von gleicher Convexität auf beiden Seiten und $\frac{1}{25}$ Zoll Focus. Die mit dieser Linse angestellten Versuche haben gezeigt, daſs sie sich in dem Vermögen zu vergröſsern zu einer gleichbeschaffenen Linse aus Glas wie 8:3 verhält. Wird eine Diamantlinse in derselben Form geschliffen, welche eine Glaslinse von $\frac{1}{35}$ Zoll Focus gibt, so bekommt die Diamantlinse nur $\frac{1}{200}$ Zoll Focus, und nach einer Berechnung von Francis ist die sphärische Aberration von einem planconvexen Diamant, dessen convexe Seite parallelen Strahlen ausgesetzt ist, 0,949 seiner Dicke, während sie für Glas 1,166 ist. Dieser Unterschied wäre bedeutend, auch wenn Linsen von Diamant und Glas, mit demselben Focus und Diameter, dieselbe Dicke hätten; aber er wird zum Vortheil für die Diamantlinsen bedeutend gröſser, weil die groſse Refraction des Diamanten, mit einer unbedeutenden Convexität und damit entsprechender Dünne der Masse, einen kurzen Focus gibt, so daſs die Aberration beim Diamanten nicht mehr als ungefähr $\frac{1}{20}$ von der des Glases wird. Die chromatische Aberration (Farbenbrechung) des Diamanten ist wenig gröſser als die von einem Wassertropfen von gleichem Radius, so daſs sie fast gar nicht bemerkbar ist, wenn man eine Diamantlinse als einfaches Microscop gebraucht, welches auſserdem zu einem auſserordentlichen Vergröſserungsvermögen gebracht werden kann. Pritchard macht auf die Nothwendigkeit aufmerksam, den Diamanten, bevor er die Linsenform bekommt, auf entgegengesetzten Seiten plan zu schleifen, um sich zu überzeugen, daſs er nicht doppelte Bilder gibt. Er gibt an,

Digitized by Google

Diamanten gefunden zu haben, welche zwei und bisweilen drei Bilder geben.

Nordlicht. Von Nordlichtern sind wieder einige interessante Beobachtungen gemacht worden. v. Wrangel, welcher in den Jahren 1821, 22 und 23 eine Reise nach dem Eismeer machte, beobachtete während dieser Zeit viele Nordlichter und hat die Berichte darüber mitgetheilt *). Im Allgemeinen stimmen sie mit älteren Beobachtungen überein. Wrangel konnte keinen Laut beim Nordlicht bemerken; als es aber am stärksten war und schnell abwechselte, glaubte man ein schwaches Blasen wie in eine Flamme zu hören. Auch schienen ihm starke Nordlichter ganz in der Nähe und unter der gewöhnlichen Höhe der Wolken zu sein, und wenn zuweilen eine Sternschnuppe ihren Weg durch die Nordlichtmasse nahm, entstanden, von dem Durchgangspunkte an, Lichtsäulen, die ihre Richtung seitwärts nahmen und dem Winde zu folgen schienen, und nach ihrem Verschwinden durch andere ersetzt wurden. Capitain Parry **) beobachtete auf seiner dritten Reise in die Polargegenden von Amerika, während eines sehr starken Nordlichts um Mitternacht den 1. Jan. 1825, als er mit mehreren seiner Offiziere mit Aufmerksamkeit das Phänomen betrachtete, daſs sich eine glänzende Lichtsäule von der allgemeinen Lichtmasse losriſs und in einiger Entfernung von ihnen zur Erde niederzufallen schien. Bei den vielen von Parry beobachteten Nordlichtern konnte niemals ein dem Nordlichte eigenthümlicher Laut bemerkt werden.

---

*) Poggendorff's Annalen IX. 155.

**) A. a. O. p. 160.

Digitized by Google

Eine Hypotheſe über die Urſache des Nordlichts, die gleichwohl keine groſse Aufmerkſamkeit zu verdienen ſcheint, iſt von Graham aufgeſtellt worden *). Er ſtellt ſich vor, daſs an der äuſserſten Grenze der Atmoſphäre die Temperatur ſo niedrig ſei, daſs die Luft in einem Zuſtande von äuſserſter Dünnheit ihre Gasform verliere und ſich zu einem Dunſt condenſire, der leuchtend werde, gleichwie man dieſs bei der Sublimation von Benzoëſäure beobachtet habe. Dieſe Vermuthung wird ſchon von der einen Beobachtung widerlegt, daſs das Nordlicht ganz oft in nichts anderem beſteht, als in, der Erde ſehr nahen, phosphoreſcirenden Wolken (vgl. Jahresb. 1825. p. 35.).

Die electriſchen Kräfte. Eigenſchaften der Leiter, nachdem ſie eine el. Säule entladen haben.

Schon Mehrere, welche ſich mit Verſuchen über die Wirkungen der electriſchen Säule beſchäftigten, haben gefunden, daſs Dräthe von demſelben Metall, durch welche man die entgegengeſetzten Electricitäten in eine Flüſſigkeit leitete, nachher noch einige Zeit lang einen electriſchen Zuſtand behielten und Zuckungen bei präparirten Fröſchen erregen konnten; allein näher war dieſe Erſcheinung noch nicht erforſcht worden, bis ſie neuerlich wieder von de la Rive d. J. beobachtet und zum Gegenſtand einer Unterſuchung gemacht worden iſt **). Er fand, daſs wenn eine Auflöſung eines Salzes durch zwei Platindräthe zerſetzt wurde, und dieſe nach einiger Zeit herausgenommen und, nach Verbindung derſelben mit den Enden eines electromagnetiſchen Multiplicators, in eine Flüſſigkeit getaucht wurden, die Magnetnadel abwich und dabei anzeigte, daſs der

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 109.

**) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 34.

Digitized by Google

Drath, der mit dem + Pol in Verbindung ſtand, negativ electriſch war, gegen den, welcher vom — Pol leitete. Er fand, daſs dieſe Erſcheinung ganz conſtant iſt, aber daſs ſie beruht *a*) auf der Zeit der Wirkſamkeit der Säule; ſchon nach wenigen Minuten iſt ſie bemerkbar, und nach ½ Stunde hat ſie für den Intenſitätgrad der Säule ihr Maximum erreicht. Je länger die Dräthe Ableiter der Säule waren, um ſo längere Zeit behalten ſie dieſe Eigenſchaft nachher bei, ſo daſs ſie noch nach Verlauf von mehreren Tagen bemerklich iſt, und um ſo länger vermögen ſie einen electriſchen Strom zu unterhalten, wenn ſie in eine leitende Flüſſigkeit geſenkt und mit den Enden des Multiplicators vereinigt werden. *b*) Wenn die Dräthe dick und in die Flüſſigkeit tief eingeſenkt ſind, wird jene Eigenſchaft bemerklicher, als im entgegengeſetzten Fall, und *c*) je leitender und je leichter zerſetzbar die Flüſſigkeit iſt, um ſo ſtärker findet ſie ſtatt. — Nicht allein der in die Flüſſigkeit getaucht geweſene Theil des Drathes, ſondern auch der auſserhalb befindliche beſitzt dieſes Vermögen, obgleich dieſs vom freien Ende des Drathes bis zu dem an dem Pole der Säule befeſtigten beſtändig abnimmt, was man leicht findet, wenn man immer gröſsere und gröſsere Stücke vom freien Ende abſchneidet und das noch übrige unterſucht. Man braucht zu dieſen Erſcheinungen nicht die beiden Poldräthe anzuwenden, man kann nur einen einzigen nehmen und als zweiten Leiter einen gewöhnlichen Platindrath anwenden; die Erſcheinung wird dabei ſchwächer, aber der Drath vom + Pol wird immer negativ und der vom — Pol poſitiv gegen den indifferenten Platindrath. Dieſe Eigenſchaf-

ten

ten erlangen die Dräthe nicht, wenn man die Säule durch unmittelbare Vereinigung der ersteren entladet, oder wenn man diese in Quecksilber taucht, sondern es ist hierzu die Mitwirkung einer Flüssigkeit zwischen ihnen unumgänglich nothwendig. Sie verlieren nachher diese Eigenschaft nicht durch Waschen, durch Reiben auf Leitern oder durch gegenseitige Berührung, sondern nur durch Ruhe, oder am schnellsten durch Einsenkung in eine leitende Flüssigkeit und Vereinigung der auſserhalb derselben befindlichen Enden, wobei eine electrische Entladung entsteht, welche die Electricitäten bald ins Gleichgewicht setzt.

Wenn man von den Polen einer electrischen Säule die Dräthe in zwei, mit Salpetersäure oder Salmiakwasser gefüllte Gläser, leitet, und diese Flüssigkeiten durch einen Platindrath verbindet, welcher die Säule eine Zeit lang zu entladen fortfährt, so befindet sich dieser Drath nach dem Herausnehmen in einer Art von polarischem Zustand, und das eine Ende desselben ist nun positiv, und das andere negativ electrisch; und dieser Zustand hört nicht dadurch auf, daſs man die entgegengesetzten Enden mit einander in Berührung bringt, sondern nur dadurch, daſs man sie in eine und dieselbe Flüssigkeit senkt, wodurch das Gleichgewicht bald hergestellt wird. Wird ein solcher Drath entzweigeschnitten, so bekommen die neuen Enden entgegengesetzte Electricität gegen die zuvor electrischen, jedoch in sehr bedeutend geringerem Grad, als die während der Entladung der Säule in die Flüssigkeit getaucht gewesenen Enden. Die Flüssigkeiten werden durch Entladung der Säule in keinen solchen electrischen Zustand versetzt, und es ist für diese Erscheinun-

Digitized by Google

gen gleichgültig, ob die electrischen Dräthe in eine Flüssigkeit getaucht werden, welche der Wirkung der Säule ausgesetzt war oder nicht. De la Rive nennt diesen Zustand electrodynamisch, und vergleicht ihn mit dem magnetisch-polarischen Zustand eines Magnetstabes. Offenbar muſs er auf einer gleichen inneren Vertheilung der entgegengesetzten Kräfte, d. h. auf einem durch die Säule erregten, polarischen Zustand in den kleinsten Theilchen des Körpers beruhen; aber aus unseren jetzigen Kenntnissen von dem Verhalten der Electricität können wir das Fortdauern dieses Zustandes, nach aufgehobener Gemeinschaft mit der Säule, nicht erklären, und um so weniger, da der so electrische Leiter nicht die mindesten Zeichen von freier Electricität mit den empfindlichsten Electrocospen zu erkennen gibt, und seine E. nicht von leitenden Körpern in's Gleichgewicht gesetzt werden. De la Rive nimmt an, daſs es in festen Leitern für die Electricität eine coërcitive Kraft gebe, welche für kürzere oder längere Zeit in denselben den von der Säule mitgetheilten electrischen Vertheilungszustand beibehalte.

Electrochemische Versuche von Nobili.

Unter dem Namen *einer neuen Klasse von electrochemischen Erscheinungen* hat Nobili *) die Zersetzungs-Erscheinungen beschrieben, welche statt finden, wenn die Auflösung sowohl organischer als unorganischer Körper durch eine sehr schwache electrische Säule (12 Zink- und Kupferpaare von 1 Zoll Durchmesser) so zersetzt wird, daſs der eine Leiter eine feine Spitze und der andere eine Scheibe ist. Hierbei bilden sich auf

*) Poggend. Annalen IX. 183. X. 392. Ann. de Chimie et de Ph. XXXIV. 280. u. 419.

Digitized by Google

der Scheibe concentrische Ringe, welche den der Spitze des anderen Leiters gegenüberstehenden Punkt zum Centrum haben. Diese Ringe bilden sich von der Substanz, welche, wenn der Leiter ein Drath gewesen wäre, sich darauf angesetzt haben würde, und zeigen sich nicht, wenn, nach dem gewöhnlichen Verhalten, sich nichts absetzen würde. Ist z. B. in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd die Scheibe der + Leiter, so erscheint nichts; ist sie aber der — Leiter, so setzt sich das Kupfer in concentrischen Ringen ab *). In essigsaurem Bleioxyd dagegen bilden sich diese Ringe auch, wenn die Scheibe + Leiter ist, weil sich dann braunes Superoxyd absetzt. In organischen Auflösungen bekommt man diese Ringe in weit gröſserem Verhältniſs, die Scheibe mag positiv oder negativ sein, weil sich in diesen der + Leiter häufiger mit Stoffen überkleidet, welche durch Einwirkung der Electricität unlöslich werden. Hinsichtlich des Electrochemischen selbst scheinen diese Phänomene nichts Neues darzubieten; die ringförmige Absetzung aber ist ein früher noch nicht beobachtetes Verhalten, dessen Natur von zweierlei Art ist, so viel man aus Nobili's Versuchen beurtheilen kann, die eigentlich nichts weiter als ein Experimentiren auf Gerathewohl sind. Die eine Art, welche hauptsächlich bei Absetzung von durchscheinenden Substanzen statt findet, und wobei sich irisirende Ringe bilden, ist nichts anderes als die gewöhnliche Erscheinung

*) Bei einem Versuche, den ich anstellte, um diese Erscheinungen kennen zu lernen, überkleidete sich eine negative Platinscheibe in einer Auflösung von Kupfervitriol und Kochsalz mit einem weiſsen, krystallinischen Oxydulsalz, ohne Zeichen von Reduction oder Ringen.

Digitized by Google

von farbigen Ringen, dadurch entstanden, daſs die abgesetzte Materie eine im Mittelpunkt dikkere Schicht bildet, die in ihrer Dicke gegen den Umkreis hin gleichförmig abnimmt. Das eigentlich Merkwürdige hierbei ist die ringförmig abwechselnde Absetzung von Stoffen, z. B. reducirten Metallen; allein auch dieſs scheint durch das von de la Rive in den kurz vorher erwähnten Versuchen dargelegte Verhalten erklärt zu sein, in Folge dessen der Leiter in Zonen von entgegengesetzten Electricitäten getheilt wird, die in der Nähe des Polpunktes sich scharf ausdrücken und immer weniger deutlich werden, je weiter sie sich davan entfernen; daher sind diese Versuche, sofern sie diesen Umstand erweisen, von groſsem Interesse. Uebrigens haben wir schon längst noch andere Umstände gekannt, welche diese Abwechselung darlegten; wir finden z. B. bei den sogenannten Lichtenberg'schen Figuren, daſs wenn sich die positiv electrische Figur in Contouren ausdrückt, so wird die Figur inwendig um das entblöſste Glas von negativen gekantet, und umgekehrt; und baut man eine Säule mit Papier auf, welche in Rothkohlsaft gefärbt und mit Kochsalzauflösung befeuchtet ist, so findet man nachher, mitten in den allgemeinen Reactionen von Säure und von Alkali, dendritische Figuren, welche auf der einen Seite auswendig roth und inwendig grün, und auf der andern inwendig roth und auswendig grün sind. Auch in metallischen Leitern, die durch Frictionselectricität electrisch gemacht sind, ist dieser Zustand von Zonen schon längst von mehreren Physikern erwiesen worden.

Chemische Wirkung von sehr schwachen electr. Einflüssen.

Die Kräfte, welche in unseren Laboratorien die gewöhnlichen und am besten gekannten Er-

scheinungen hervorbringen, wirken gewöhnlich so heftig und tumultuarisch, daſs dadurch nur solche Producte entstehen, die durch die stärksten Affinitäten bestehen, und es glückt uns daher selten, solche Verbindungen zu bewirken, welche sich durch schwache und lange fortgesetzte Prozesse sowohl in der unorganischen, als auch organischen Natur gebildet haben. Becquerel hat es versucht, äuſserst schwache electrische Einflüsse zur Hervorbringung chemischer Erscheinungen anzuwenden, und es ist ihm dadurch geglückt, Verbindungen hervorzubringen, die man auf directem Wege nicht erhält *). Er nahm zwei Kupferdräthe, löthete den einen an einen Platindrath, bog diesen zu einem sehr kleinen Oehr, und den zweiten Kupferdrath zu einem gröſseren Oehr, z. B. von 3 Millimeter Durchmesser, legte diese beiden Oehre so zusammen, daſs das von Platin in dem kupfernen lag, und erhitzte nun das Oehr von Platin in der Spitze einer Spirituslampe bis zum Glühen, während das kupferne, von der Flamme entferntere Oehr weniger heiſs wurde; hierdurch entstand nun eine electrische Vertheilung, welche nicht allein durch den Multiplicator angezeigt wird, wenn man seine Enden mit den freien Kupferdrathenden verbindet, sondern welche auch chemische Zersetzungen bewirken kann. Die electrischen Erscheinungen werden noch stärker, wenn man vor dem Versuch das Kupferöhr in geschmolzenen Schwefel taucht, den man dann verbrennen läſst **). Taucht man nun die freien Kupfer-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 152.

**) Becquerel fügt noch als einen Beweis von der Wirksamkeit dieses Handgriffs hinzu, daſs wenn man den einen

Digitized by Google

enden von diesem Apparat in eine Auflösung von Kupfervitriol, und fährt mit dem Erhitzen eine Weile fort, so findet man, daſs auf dem einen Ende Kupfer reducirt, und das andere angefressen wird. Der Versuch glückt eben so gut mit Dräthen von Zinn, Blei, Zink und Silber, wenn man sie in Auflösungen von demselben Metall, woraus die Dräthe bestehen, taucht; er gelingt aber nicht mit Dräthen von Platin in einer Platinauflösung, und nicht mit Silberdrath in Kupferauflösung. Es setzt sich auf dem — Drath kein Kupfer ab, obgleich der + Drath angefressen scheint. Dagegen wird Silber auf Platindräthen in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd reducirt. Daſs die Reduction leichter durch ein Metall in der Auflösung von demselben Metall bewirkt wird, leitet Becquerel von Molecular-Attraction oder Cohäsion ab, welche zwischen gleichartigen Partikeln stärker, als zwischen ungleichartigen wirken müsse. Bei einigen von diesen Versuchen glaubte er zu finden, daſs der eine Bestandtheil leichter als der andere zu dem entgegengesetzten Pol wanderte. Dieſs kann nicht richtig sein, denn die chemische und die electrische Vertheilung müssen sich gleichförmig folgen, sie können aber dadurch ungleichförmig scheinen, daſs Verbindungen entstehen, die nicht in Anschlag gebracht werden, oder dadurch, daſs Schichten von ungleichartigen Bestandtheilen abwechseln; hat man z. B. in der Flüssigkeit schwefelsaures Kupfer und Kochsalz, so zeigt sich, wenn

---

Enddrath eines Multiplicators in Schwefel taucht, und die anhängende Menge daran entzündet, die Magnetnadel jedesmal deviirt, wenn man mit dem andern Ende das berührt, auf welchem der Schwefel brennt.

Digitized by Google

der negative Leiter darin steht, das Kupfer sogleich, es dauert aber lange, ehe die Schwefelsäure zu dem positiven Pol kommt, wo jedoch, aus demselben Grund, sogleich Salzsäure erscheint.

Im weiteren Verfolge dieser Versuche *) wandte er ein Metall und zwei Flüssigkeiten an. In eine U förmig gestaltete Röhre, von ein bis zwei Millimeter innerem Durchmesser, schob er auf den Boden eine Masse von Asbest, die so groſs war, daſs eine in den einen Schenkel gegossene Flüssigkeit nicht frei in den andern flieſsen konnte; in den einen Schenkel goſs er nun eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, gemengt mit etwas drittel schwefelsaurem Kupferoxyd, um die Entwickelung von freier Säure zu verhindern, und in den anderen Schenkel eine Kochsalzauflösung. Ein Kupferstreifen wurde so gebogen, daſs seine beiden Enden in diese Flüssigkeiten eintauchten. Derselbe überkleidete sich in der Kupferauflösung bald mit reducirtem Kupfer, und in dem Kochsalz schossen auf dem anderen Ende kleine farblose, octaëdrische Krystalle von einem, bis jetzt unbekannt gewesenen, Doppelsalz von Kupferchlorür und Chornatrium an, welches in der Luft, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren, grün wurde und sich in Wasser zersetzte. Mehrere ähnliche Doppelsalze entstanden auf eine analoge Weise mit anderen Chlormetallen und Chlornatrium und Chlorammonium, so wie von Jodmetallen mit Jodkalium und Jodnatrium, die früher theils unbekannt, theils schon bekannt waren. Die Wirkung der Electricität besteht hierbei hauptsächlich in der Bildung des Haloïdsalzes mit den Metallen des

*) A. a. O. XXXV. 130.

Digitized by Google

Leiters, welches sich in einer gesättigten Auflösung des alkalischen Haloïdsalzes in dem Bildungsaugenblick mit dem letzteren zu einem Doppelsalz verbindet.

Becquerel hat noch mehrere andere interessante, aber hinsichtlich der Erklärung verwickelte Thatsachen hinzugefügt. Hat man z. B. drei cylindrische Gläser mit einer Auflösung von Salmiak gefüllt, und legt in das erste gewöhnliches Bleioxyd, in das zweite Mennige, und in das dritte braunes Superoxyd, und bringt nun in jedes eine Bleischeibe, so wird in dem Glase mit dem Oxyd auf der Scheibe allmählig Blei reducirt, in dem Glase mit der Mennige geschieht keine Veränderung, und in dem Glase mit dem Superoxyd bildet sich auf der Bleischeibe ein Doppelsalz von Chlorammonium und Chlorblei. Analoge Erscheinungen zeigten sich bei Anwendung von Kochsalz, statt des Salmiaks. Offenbar muſs das Blei im ersten Glase gegen die Flüssigkeit negativ sein, weil Blei reducirt wird, und in dem letzten positiv, weil eine Chlorverbindung entsteht. Letzteres ist leicht einzusehen, weil ein Metall gegen sein Oxyd positiv sein muſs; weshalb aber bei dem basischen Oxyd das Verhältniſs umgekehrt erscheint, ist nicht so leicht zu erklären *). Aehnliche Resultate, wie mit dem Bleisuperoxyd, wurden bei Anwendung von Kupfer und dessen Oxyd

*) Diese Anomalien, die gewiſs nichts anders sind, wenn sich die Sache wirklich so verhält, verdienen alle Aufmerksamkeit. Bei dem hier angeführten Beispiel ist es wahrscheinlich, daſs die, in Beziehung auf die Flüssigkeit, basischen Eigenschaften des Bleioxyds, indem dieses erstere zerlegt, das Oxyd positiv, und das Metall negativ gemacht haben.

Digitized by Google

erhalten. Wurde statt des Oxyds Kohlenpulver und eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd genommen, so bildete sich, bei Ausschluſs der Luft, nach Verlauf von einigen Wochen, krystallisirtes Kupferoxydul auf dem Kupfer.

Electrischer Zustand des Turmalins.

Becquerel hat ferner den electrischen Zustand des Turmalins untersucht, um auszumitteln, ob die Wirkungen der Electricität in chemischer Hinsicht von einer Polarität der Atome, wie die beim Turmalin, erklärt werden können *). Wie es scheint, so war er mit dem unbekannt, was Bergman schon fast vor 50 Jahren in diesem Gegenstand that, und zu dem, was schon dieser fand, hat er nichts Wesentliches hinzugefügt. Er schlieſst aus seinen Versuchen, daſs sich eine electrochemische Theorie nicht auf die Ansicht gründen lasse, daſs die Atome wie kleine Turmaline zu betrachten seien, und mit diesem Steine gleiche Eigenschaften haben. — Es ist schwer einzusehen, was eine solche Idee veranlaſst haben kann; wenn aber Becquerel dadurch erwiesen zu haben glaubt, daſs in den Atomen der Körper electrische Polarität nicht die Ursache der electrisch chemischen Wirkungen sei, so hat er aus dem Versuche gewiſs mehr geschlossen, als er beweist. Welcher Unterschied z. B. zwischen der Polarität des Turmalins und der der electrischen Säule! und gleichwohl ist beides electrische Polarität.

Frictions-Electricität.

Becquerel **) hat ferner gezeigt, daſs die Wirkung des Reibens zur Erregung von Electricität im Ganzen dasselbe wie die von Pression ist,

*) Froriep's Notizen XIX. 321.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 265.

Digitized by Google

und daſs das Reiben wie ein oft erneuerter Druck betrachtet werden kann. Bekanntlich werden klarer Kalkspath, Topas und andere Mineralien durch Druck stark electrisch. **Becquerel** lieſs durch ein Gewicht von 4 Kilogramm einen klaren Kalkspath mit einer Korkscheibe drücken, und fand, daſs, nach schneller Trennung derselben, die Electricitäts-Intensität des Kalkspaths durch 250 vorgestellt werden konnte, daſs aber diese Intensität nur 170 wurde, als er 2 Kilogramm wegnahm und den Kalkspath unter einem Druck von 2 Kilogr. lieſs. Wurde er ursprünglich nur mit 2 Kilogr. gedrückt, so war die Intensität nur 120. Er hatte demnach im ersteren Fall, nach Aufhebung des halben Drucks, 50 mehr behalten, als von der anderen Hälfte gegeben werden konnte. Als er mehrere Male hinter einander 2 Kilogr. abnahm und auflegte, während beständig 2 Kilogr. liegen blieben, so brachte er es bald so weit, daſs der Kalkspath die electrische Intensität von 250 behielt, aber weiter ging sie nicht, wenn nicht ein stärkerer Druck angewandt wurde. Die Electricität, welche entsteht, wenn man die beiden Blätter einer Spielkarte von einander trennt, oder blättrig krystallisirte Mineralien, wie Glimmer, Gyps, spaltet, ist nichts anderes als Pressions-Electricität, wobei Cohäsion den Druck bewirkte, oder statt dessen wirkte.

Magnetische Kraft.
Rotations-Magnetismus.

Zur Stütze der Ansicht, welche **Babbage** vom Rotations-Magnetismus gab, hat derselbe zu beweisen gesucht, daſs man mit der Electricität die Rotation nachmachen könne *). Er hing eine Messingnadel mit breiten, abgerundeten Enden an

*) Jahrbuch der Ch. u. Ph. I. 412.

Digitized by Google

einem Seidenfaden auf, und lieſs darunter eine Glasscheibe langsam rotiren. Die Nadel blieb unbewegt. Dann electrisirte er dieselbe, und nun folgte sie der Scheibe, wenn diese langsam bewegt wurde, blieb aber stehen, wenn die Schnelligkeit der Scheibe vermehrt wurde. Dasselbe war mit einer aufgehängten geriebenen Siegellackstange der Fall. Diese und mehrere andere, von Babbage angeführte Erscheinungen, die ich keiner weiteren Anführung werth halte, scheinen nicht zu denen des Rotations-Magnetismus zu gehören, obgleich sie dem Anschein nach damit Aehnlichkeit haben.

Wirkung von rotirenden Eisenkugeln.

Die Erfahrung hat gelehrt, daſs zwei gleich groſse eiserne Kugeln, von denen die eine massiv, die andere hohl ist, gleich stark auf eine in ihrer Nähe aufgehängte Magnetnadel wirken. Auch ist dieſs von der Theorie vorausgesetzt worden; aber Poisson hat in seiner Theorie für die magnetische Kraft in Bewegung (Jahresb. 1828. p. 63.) berechnet, daſs sich dieſs für den Rotations-Magnetismus anders verhalten müsse, und Barlow hat die Richtigkeit dieser theoretischen Voraussetzung geprüft *). Er nahm zwei eiserne Kugeln, eine jede von 7,87 engl. Zoll Durchmesser, von denen die eine 68, und die andere, welche hohl war, nur 34 Pfund wog. Diese wurden in Rotation versetzt vermittelst einer verticalen Axe, in deren Verlängerung die Nadel über der Kugel aufgehängt wurde. Mit einer Schnelligkeit von 640 Umdrehungen in der Minute lenkte die massive Kugel die Magnetnadel um 28°,24, die hohle

---

*) Bulletin universel. Jun. 1827. Sciences mathem. p. 369.

Digitized by Google

aber nur um 15°,5 ab, also nahe in dem Verhältniſs zur Masse des Eisens in jeder Kugel.

Photomagnetische Phänomene.

Christie *) hat beobachtet, daſs eine Magnetnadel, die man im Sonnenschein schwingen läſst, eher zur Ruhe kommt, als im Schatten. Dieſs ist zwar auch in gewissem Grade mit nicht magnetischen Nadeln von anderen Metallen der Fall, aber der Unterschied mit der Magnetnadel ist unvergleichlich überwiegend. Christie glaubt dadurch die magnetischen Wirkungen des ungefärbten Sonnenlichts für erwiesen. Nach Watt **) hat eine mit Wachs umgebene Magnetnadel einen Theil ihres Vermögens, der Polarität des Erdmagnetismus zu folgen, verloren, und läſst man sie, von einem etwa ein Pfund wiegenden Cylinder von Wachs umgeben, auf Wasser schwimmen, so wird sie deutlich von allen solchen Gegenständen angezogen, die eine Zeit lang dem unmittelbaren Einfluſs des Sonnenlichts ausgesetzt, und dadurch erwärmt worden waren. Diese Attraction ſand nicht statt, wenn sie bis zu demselben Grad durch Feuer erhitzt wurden. Dieſs ist nicht das erste Mal, daſs electrische Anziehungen für magnetische gehalten worden sind.

Vertheilung der magnetischen Kraft in gewöhnlich. Magnetstäben.

Von Kupffer ***) ist eine Reihe von Versuchen über die Vertheilung des Magnetismus in gewöhnlichen Magnetstäben angestellt worden, welche zeigen, daſs der Indifferenzpunkt dem Pol immer näher liegt, in welchem die magnetische Intensität am gröſsten ist, daſs in einem vertical gestellten Magnetstab der Nordpol gröſsere Intensi-

*) Poggendorff's Annalen IX. 505.

**) Edinb. New Phil. Journal. April — Juni 1827. p. 173.

***) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 50.

Digitized by Google

tät hat, wenn er nach unten gewandt ist, und daſs man immer einen Magnetstab mit ungleicher Intensität in den Polen erhalten kann, wenn man ihn so magnetisirt, daſs er mit den Polen eines Magnets von dem einen Ende nach dem andern gestrichen wird, wodurch der Pol, welcher gegen den zum Streichen angewandten Magnetpol entgegengesetzte M hat, immer am stärksten wird. Er gibt folgende Methode an, um den Indifferenzpunkt leicht aufzufinden: Man zieht auf eine ebene Scheibe mehrere parallele Linien und, ungefähr in dieselbe Länge der Scheibe, eine mit jenen rechtwinklige Linie. Auf eine der parallelen Linien setzt man auf den Durchschneidungspunkt eine Magnetnadel, so daſs ihr Mittelpunkt genau mit diesem Punkt zusammenfällt, und dreht die Scheibe so, daſs die Richtung der Nadel vollkommen parallel wird mit der Parall-Linie, über welcher sie aufgehängt ist. Nun legt man einen Magnetstab parallel mit einer der übrigen Linien und rückt ihn so lange in ihrer Längenrichtung, bis die Magnetnadel ihren anfangs verlorenen Parallismus mit der unterliegenden Linie wiedererlangt hat. Es befindet sich dann der Indifferenzpunkt des Magnetstabes in der Ebene, welche mit dieser Linie rechtwinklig ist, und die dann auf dem Magnetstabe bemerkt werden kann. Um die ungleiche Stärke der Pole zu finden, wird der Magnetstab auf die Verlängerung der Linie gelegt, über welche die Nadel parallel aufgehängt ist, so daſs die magnetische Axe des Stabes mit dieser Linie zusammenfällt, worauf die Schwingungszeiten der Nadel, in bestimmter Entfernung von dem Magnetpole, genau bestimmt werden. Für das Uebrige verweise ich auf die Abhandlung selbst.

Digitized by Google

Magnetismus von glühendem Eisen.

Schon ältere Naturforscher hatten gefunden, daſs weiſsglühendes Eisen das Vermögen verloren habe, von der magnetischen Polarität der Erde afficirt zu werden. Bei einer hierüber von Barlow und Bonnycastle (Jahresb. 1824. p. 17.) angestellten Untersuchung fanden diese, daſs eine weiſsglühende, in verticaler Richtung gehaltene Eisenstange nicht auf die Magnetnadel wirkt, daſs sich aber diese Wirkung während des Erkaltens zu zeigen anfängt, und daſs, wenn die Stange bis zum dunklen Rothglühen (d. h. beim Tageslicht kaum sichtbaren Glühen) erkaltet ist, ihre durch den Erdmagnetismus erregte Polarität weit stärker, als bei kaltem Eisen ist, und sich auch für kurze Zeit nach dem Erkalten in der Stange stärker erhält, als sie vor dem Erhitzen war. Auſser dieser merkwürdigen Thatsache beobachteten sie noch eine andere anomale Erscheinung, die darin bestand, daſs das nach unten gewandte Ende der Stange, ehe es zum Nordpol wurde, zuerst eine Zeit lang Südpol werde und allmählig durch 0 in Nordpol übergehe. Dieses an sich höchst unwahrscheinliche Verhalten ist von Seebeck *) entwickelt worden. Er bestätigte das allgemeine Resultat der Versuche der beiden englischen Naturforscher, fand aber, daſs die Anomalie ihren Grund in einer flüchtigen Untersuchung hatte. Wird eine Eisenstange bis zum Weiſsglühen erhitzt, dann in der Mitte mit einer eisernen Zange gefaſst, und in verticaler Stellung in einiger Entfernung einer Magnetnadel genähert, so verräth diese keine Zeichen von magnetischer Polarität; es entsteht jedoch gleich unterhalb der mit der Zange

---

*) Poggendorff's Annalen X. 47.

Digitized by Google

gefaſsten Stelle ein Nordpol, und gleich oberhalb derselben ein Südpol, d. h. die Stelle der Stange, welche sich zuerst abkühlt, wird zuerst magnetisch; aber diesem Nordpol zunächst unter der Zange entspricht kein Südpol an dem Ende der Stange, wie aus der Angabe der beiden Engländer folgen sollte, sondern dieses ist ganz indifferent. Das polarische Stück verlängert sich allmählig, und die Pole gehen nach den Enden der Stange. Faſst man die weiſsglühende Stange an dem einen Ende, so beginnt die Polarität daselbst, und wird dieses Ende nach oben gehalten, so geht der Nordpol allmählig über die ganze Stange entlang. Faſst man die Stange an beiden Enden mit kalten Zangen, so entstehen zwei Magnete, mitten durch ein indifferentes Stück getrennt, die allmählig zu einem einzigen zusammengehen. Dieſs läſst sich leicht mit einem gewöhnlichen Magnetstab nachmachen, welcher in dem Indifferenzpunkt in der Flamme einer Glasbläserlampe bis zum Weiſsglühen erhitzt wird, wodurch er sich sogleich in zwei Magnete theilt, welche an der Grenze des erhitzten Stücks deutliche Pole haben, die sich während des Erkaltens wieder zu einem einzigen Magnet vereinigen.

Ohne Glühen den Magnetismus aus Stahl wegzunehmen.

Bekanntlich kann man dem Stahl durch Glühen die Polarität benehmen, wenn man ihn in einer mit der Ebene des magnetischen Meridians rechtwinkligen Richtung erkalten läſst. Aber diese Methode, die Polarität wegzunehmen, ist nicht selten unausführbar. Bei feinen Stahlarbeiten, z. B. beim Drehen der Axen zu Taschenuhren u. dergl., ist es nämlich der Fall, daſs sie stark polarisch werden; auch bei verschiedenen physikalischen Versuchen wird Stahl nicht selten po-

Digitized by Google

lariſch, den man unmagnetiſch haben will, ohne daſs man ihn doch durch Glühen verderben kann. Abraham hat für ſolche Fälle eine leichte und ziemlich ſichere Methode angegeben *), die darin beſteht, daſs man den polariſchen Stahl in Eiſenfeilſpähne taucht, ihn auf ein Stativ legt und ihn dann, in der Richtung ſeiner verlängerten polariſchen Axe, dem gleichnamigen Pol eines viel ſtärkeren Magnets langſam nähert, bis die Eiſenfeilſpähne abfallen, wo man dann den Magnet wegnimmt. Man findet dann die ſchwächere Polarität ganz vernichtet, ohne daſs ſie in eine entgegengeſetzte übergegangen iſt.

Sideroscop von le Baillif.

Unter dem Namen Sideroſcop hat le Baillif eine leicht bewegliche Magnetnadel beſchrieben **), die zur Entdeckung der geringſten Spuren von Eiſen auf oder in nicht magnetiſchen Körpern beſtimmt iſt. Sie beſteht aus einem ſehr feinen, reifen, ganz geraden Strohhalm von 9 Zoll Länge, in deſſen einem Ende zwei magnetiſirte Nähnadeln mit invertirten Polen rechtwinklig eingeſteckt ſind, während in dem anderen Ende nur eine, bis zur völligen Sättigung magnetiſirte Nadel longitudinal bis zur Hälfte ihrer Länge eingeſteckt iſt; der Strohhalm wird alsdann in der Mitte an einem 12 Zoll langen und einfachen Faden von roher Seide aufgehängt; das Ganze befindet ſich unter einer Umgebung von Glas, um bei den Verſuchen vor Luftbewegung geſchützt zu ſein. Die Nadel bewegt ſich an einem Gradbogen. Das Inſtrument iſt äuſserſt empfindlich, ſo daſs es

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 470.

**) Bulletin univers. Scienc. Math. Juill. 1827. p. 87.

Digitized by Google

es ganz schwer ist, die durch magnetische Anziehungen bewirkten Bewegungen von denen aus anderen Ursachen zu unterscheiden, vorzüglich von denen durch Electricität bewirkten, welche durch das Anfassen oder durch die Bewegung beim Annähern des zu prüfenden Gegenstandes entstehen.

Magnetische Polarität von Eisenlegirungen.

Durch sehr interessante Versuche hat Seebeck *) erwiesen, daſs solche Materien, welche Eisen enthalten und dadurch eine Wirkung auf den Magnet äuſsern, eine ausgezeichnete Neigung haben, unter dem Einfluſs des gewöhnlichen Magnetes, in der Richtung ihrer kürzesten Dimension magnetische Polarität anzunehmen, statt daſs dieſs bei Eisen und Stahl immer in der Längen-Dimension der Fall ist. Becquerel hatte schon gezeigt, daſs dasselbe sowohl bei diesen, als auch bei durchaus unmagnetischen Körpern, wie zum Beispiel Holz, Gummilack, statt finde, wenn sie der electromagnetischen Polarität ausgesetzt werden (Jahresb. 1826. p. 24.). Aber Becquerel hatte zu finden geglaubt, daſs dieser Transversal-Magnetismus nicht mit gewöhnlicher magnetischer Polarität bewirkt werden könne. Die Veranlassung zu den Versuchen von Seebeck gab eine eisenhaltige Messingnadel, welche, über einem Magnet aufgehängt, sich mit der Axe desselben parallel stellte, aber davon abwich, als ein anderer Magnet mit gleichnamigem Pol invertirt genähert wurde. Seebeck hing eine mit Eisenfeilspähnen gefüllte Glasröhre auf und fand, daſs sie unter dem Einfluſs der magnetischen Kraft immer vorzugsweise transverselle Polarität anzunehmen sich bestrebte; dasselbe geschah mit einem eisernen, aus runden,

*) Poggendorff's Annalen X. 169.

Digitized by Google

auf einander gelegten Scheiben zuſammengeſetzten Cylinder, und mit einem Streifen von Pappe, auf dem kleine Eiſendrathſtücke querüber und neben einander, von dem einen bis zu dem anderen Ende, befeſtigt waren. Es ging daraus hervor, daſs wenn die Theile des Eiſens nicht in vollkommnem Zuſammenhang ſind, transverſale Polarität entſteht, was auch bei Legirungen der Fall ſein muſste, in denen man die Eiſenpartikel zwiſchen die des anderen Metalles ſymmetriſch vertheilt betrachten kann. Dieſes Verhältniſs fand Seebeck durch eine Reihe von Verſuchen mit verſchiedenen eiſenhaltigen Subſtanzen beſtätigt. Er fand Transverſal-Magnetiſmus bei Berlinerblau, borſaurem Eiſenoxydul, gepulvertem Schwefelkies, bei den Oxyden von Kobalt, Nickel und Eiſen, ja ſelbſt bei einer in einer Glasröhre enthaltenen Auflöſung von ſchwefelſaurem Eiſenoxydul. Merkwürdigerweiſe fehlten die Zeichen von magnetiſcher Einwirkung bei Cyaneiſenkalium. Eine Stange von einer Legirung von Eiſen und Zinn, in eine Form gegoſſen, und die nach dem Erſtarren vermittelſt eines Hammers aus der Form geſchlagen werden muſste, hatte auf der einen Seite ihrer ganzen Länge nach Nordpol und auf der entgegengeſetzten Südpol. Aehnliche Verſuche über den Einfluſs gewöhnlicher Magnete ſind mit gleichen Reſultaten von Becquerel angeſtellt worden *), wobei dieſer ebenfalls Holz, Gummilack und dergleichen anwandte, jedoch erſt ſo lange nachher, daſs die Reſultate von Seebeck die erſten waren, welche im Druck bekannt wurden.

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 337.

Digitized by Google

Magnetiſche Wirkungen von Wismuth und Antimon.

Bei Versuchen, die Becquerel mit le Baillif's Sideroscop anstellte, bemerkte er, daſs Antimon und Wismuth einen sehr merkbaren repulsiven Einfluſs auf die beiden Pole der Magnetnadel ausüben *). Dieses Verhalten ist eine sehr groſse Anomalie, und es läſst sich darüber natürlicherweise nicht eher etwas urtheilen, als bis es näher ermittelt worden ist; indessen hat Seebeck bemerkt, daſs schon Brugmans 1778 davon spricht, daſs das gewöhnliche lichte Wismuth zwar die Magnetnadel anziehe, daſs er aber eine dunklere, fast violette Art gefunden habe, welche, als sie auf ein auf Wasser schwimmendes Papier gelegt wurde, von den beiden Polen des Magnets abgestoſsen wurde.

Magnetiſche Polarität der Erde. Stellung der Magnetnadel 1827.

Nach Arago fährt die Declination der Magnetnadel fort sich zu vermindern. Sie war den 8. Juli 1827 in Paris 22° 20′. Die Inclination hatte von 1826 bis 1827 kaum um 1½ Minuten abgenommen **).

v. Riese hat eine Methode angegeben, um die kleinsten Declinationen der Magnetnadel scharf beobachten zu können ***). Er befestigt nämlich auf die Nadel einen kleinen Stahlspiegel vertical und parallel mit ihrer Axe, so daſs der Azimut des Spiegels und der Axe in einander fallen, und miſst dann den Winkel, welchen ein von einem entfernten Gegenstand kommender Strahl mit dem vom Spiegel reflectirten Strahl von demselben Object macht. Für das Nähere verweise ich auf die Abhandlung.

---

*) Poggend. Annal. X. 292.

**) Annuaire pour l'an 1828. 206.

***) Poggend. Annal. IX. 67.

Digitized by Google

Die englische Admiralität hat Untersuchungen über die Intensität der magnetischen Polarität der Erde mit dem von Hansteen hiezu erfundenen Apparat (Jahresb. 1826. p. 31.) anstellen lassen *); hiernach scheint die Intensität auf der südlichen Seite vom Aequator in einem gröſseren Verhältniſs zuzunehmen, als aus den früher gemachten Beobachtungen geschlossen werden konnte (Jahresb. 1827. p. 48.).

Beobachtete Declinationen und Inclinationen.

Von Duperrey **), welcher die französische Corvette la Coquille commandirte, sind eine Menge von Beobachtungen über die Declinationen und Inclinationen der Magnetnadel auf mehreren Punkten der Erde gemacht worden. Sie betreffen Stellen, die auf beiden Seiten der Linie liegen, und geben die Data für eine ziemlich zuverlässige Berechnung der gegenwärtigen Lage des magnetischen Aequators. Eine solche Berechnung ist von Kaemtz gemacht worden ***). Aus diesen letzteren Beobachtungen, verglichen mit denen, welche Hansteen's und Morlet's Berechnungen über die Lage des magnetischen Aequators im Jahr 1780 (Jahresbericht 1824. p. 15. 16.) zu Grunde liegen, geht hervor, daſs sich derselbe von Osten nach Westen bewegt, wodurch er sich seit 1780 wenigstens schon um 10° verändert hat. Duperrey fand z. B., daſs der magnetische Aequator den wirklichen bei 172° östl. Länge schneidet. Auf Hansteen's Karte geschieht dieſs bei 184°.

Ueber die täglichen Variationen der Magnetnadel hat Barlow die auf den Nordpol-Expedi-

*) A. a. O. p. 482.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 298.

***) Jahrb. der Ch. u. Ph. III. 288.

Digitized by Google

tionen von Parry, Ross und Foster gemachten Beobachtungen geſammelt *). Kupffer hat Beobachtungen über die täglichen Abweichungen der Magnetnadel in Kasan für Theile von den Jahren 1825 und 1826 mitgetheilt **). Er hat auch eine Verschiedenheit in der Zeit für die Oscillationen einer und derselben Magnetnadel zwischen Morgen und Abend und zwischen verschiedenen Jahreszeiten gefunden ***). Im Winter ist die Schwingungszeit kürzer als im Sommer, Abends kürzer als Morgens. Dieſe Verschiedenheit kann zwei Ursachen haben, entweder Verminderung in der Intensität der magnetischen Polarität der Erde, oder in einer Veränderung der Inclination. Foster hatte ähnliche Versuche gemacht, und aus denselben geschlossen, daſs zwar eine geringe Veränderung in der Intensität statt finde, daſs es aber hauptsächlich die Veränderung der Inclination sei, welche die Verschiedenheit der Oscillationszeiten verursache, so daſs eine längere Oscillationszeit einer gröſseren Inclination entspreche. Ganz dasselbe Resultat hat auch Kupffer aus seinen Beobachtungen gefolgert.

Ursache der Polarität der Erde und ihrer täglichen Variationen.

Die Ursache der jährlichen und täglichen Variationen der Magnetnadel betreffend, so hat man seit Canton zu finden geglaubt, daſs sie von der Erwärmung der Erde herrühren; Canton meinte nämlich, daſs die Erhitzung durch die Sonnenstrahlen die Intensität in der Hälfte der Erdkugel, auf welcher es Tag ist, vermindere, während sie dagegen auf der andern Hälfte zu-

*) Poggend. Annalen X. 570.

**) Kastner's Archiv XII. 281.

***) Poggend. Annalen X. 545.

Digitized by Google

nehme und so die täglichen Variationen verursache. Er gründete diese Ansicht auf die Thatsache, daſs die Intensität der Polarität in einem Magnet, der erwärmt wird, abnimmt. Nachdem man die Polarität der Erde von einem electrischen Einfluſs abzuleiten anfing, welcher entweder, nach Ampère, in einem um die äuſsere Rinde der Erde gehenden electrischen Strom oder, nach der Vermuthung von Seebeck, in dem Einfluſs von thermoelectrischen Paaren besteht, so schien diese Erklärungsart von Canton weniger genügend zu sein. Neuerlich hat Christie eine Erklärung dieser Erscheinung gegeben, welche alle Hypothesen auszugleichen scheint, und nach welcher die magnetische Polarität der Erde ein thermoelectrisches Phänomen wäre *). Er fand nämlich, daſs thermoelectrische Phänomene nicht allein auf die von Seebeck aufgefundene Weise, durch ringförmige Zusammenlöthung von Metallen, erregt werden, sondern auch dadurch, daſs z. B. ein Ring von Kupfer über einen Ring von Wismuth gelöthet wird. Auf welchem Punkt derselbe auch erhitzt wurde, so brachte er magnetische Polarität hervor. Er nahm hierauf eine Scheibe von Wismuth, und löthete um den Umkreis derselben einen Ring von Kupfer. Beim Erhitzen von irgend einem Punkt von diesem Umkreis wurde er magnetisch, und die Scheibe bekam 4 Pole, 2 Nordpole auf dem einen Halbzirkel und 2 Südpole auf dem anderen, jedoch nicht so, daſs ihre Axen den Kreis in regelmäſsige Quadranten theilten; auch befanden sich diese Pole nicht in der Vereinigungslinie

*) Edinb. new philos. Journal II. 356. u. Jahrb. der Ch. u. Ph. III. 141.

Digitized by Google

der beiden Metalle, sondern sie lagen näher dem Mittelpunkt des Kreises. Eine kupferne Kugel wurde mit geschmolzenem Wismuth ausgefüllt, und als nach dem Erkalten der Aequator erhitzt wurde, jedoch auf einem Punkt desselben stärker als auf dem anderen, so wurde er ebenfalls polarisch, und die Erscheinungen dabei stimmten ganz gut mit der Vorstellung überein, daſs die magnetische Polarität der Erde eine analoge Ursache habe. Die weitere Entwickelung dieser Ideen kann für die Lehre von der magnetischen Polarität der Erde von der gröſsten Wichtigkeit werden. Christie glaubt, daſs die thermoelectrischen Elemente nicht in den Gebirgsmassen, sondern in der Atmosphäre und ihrer Berührung mit der Erd- und Meeres-Oberfläche gesucht werden müsse. Wir hätten zwar, bemerkt er, diese Erscheinungen bis jetzt nur bei Metallen kennen gelernt; dieſs komme aber wahrscheinlich nur von der geringen Dimension her, welche wir unseren Apparaten geben könnten. Es gibt indessen vielleicht noch eine wahrscheinlichere Ansicht von den hier thätigen thermoelectrischen Elementen, wenn man sich erinnert, daſs die äuſsere feste Rinde der Erde wahrscheinlicherweise eine noch im glühenden Fluſs befindliche Masse umgibt, wodurch die Wirkungen der erhitzten inneren Seiten auf die abgekühlte äuſsere vielleicht die magnetische Polarität der Erde hervorbringen, während die kleinen jährlichen und täglichen Variationen von Veränderungen in diesem Verhältniſs, die durch Erwärmung der äuſseren Rinde durch die Sonne verursacht werden, abgeleitet werden können.

Wärme. Wärmeleitungs-Vermögen der Körper.

Despretz *) hat seine Versuche über das

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 422.

Digitized by Google

Wärmeleitungs-Vermögen ungleicher Körper (Jahresbericht 1824. p. 45.) fortgesetzt, und folgendes relative Leitungs-Vermögen gefunden:

Gold	1000,0
Silber	973,0
Platin	981,0 *)
Kupfer	898,2
Eisen	374,3
Zink	363,0
Zinn	303,9
Blei	179,6
Marmor	23,6
Porzellan	12,2
Ziegelsteinthon	11,4

Ausdehnung krystallisirter Körper durch die Wärme.

Im Jahresberichte für 1826, pag. 182., habe ich die Untersuchungen von Mitscherlich über die durch Wärme bewirkte ungleiche Ausdehnung krystallisirter Körper in ungleichen Directionen, und die von ihm daraus abgeleiteten allgemeinen Resultate angeführt. Er hat jetzt das Nähere seiner Versuche über Kalkspath, Bitterspath und Spatheisenstein mitgetheilt **). Obgleich das Hauptresultat schon im Jahresb. 1826 angegeben ist, so will ich doch hier noch das Einzelne seiner Arbeit, welches damals noch nicht publicirt war, mittheilen. Er fand, daſs bei folgenden

*) Dieses Resultat ist auffallend, und vermuthlich liegt ihm ein Redactionsfehler zum Grunde; denn es ist bestimmt bekannt, daſs Platin in seinem Leitungs-Vermögen weit hinter dem Kupfer steht. Da die Zahlen in dieser Reihe nach ihrer Gröſse folgen, und die Zahl des Platins höher ist, als die des Silbers, welche darüber steht, so vermuthe ich, daſs die Zahl 381,0 ist und zunächst unter Kupfer zu stehen kommt.

**) Poggend. Annalen X. 137.

Digitized by Google

Rhomboëdern die Winkel, welche nicht die Scheitel der Krystallaxe bilden, durch die Temperatur so verändert werden, daſs sich die beiden entgegengesetzten spitzen Winkel ausdehnen, d. h. weniger spitz, die stumpfen dagegen weniger stumpf werden, und dieſs zwar für alle gleich stark, so daſs sich das Rhomboëder in allen gegen die Hauptaxe senkrechten Richtungen durch die Wärme gleich ausdehnt. Diese Winkelveränderung beträgt zwischen 0° und 100° Temperatur bei

Kalkspath ($\dot{C}a\ddot{C}$)	8′	34½″
Bitterspath ($\dot{C}a\ddot{C} + \dot{M}g\ddot{C}$)	4	6
Kohlensaurer Talkerde	3	29
Kohlensaurem Eisenoxydul	2	22

Die beiden letzteren waren keineswegs die reinen, sondern waren gemengte Verbindungen. Die kohlensaure Talkerde war der sogenannte Bitterspath von Pfitschthal ($\dot{F}e\ddot{C} + 7\dot{M}g\ddot{C}$), und das kohlensaure Eisenoxydul der Spatheisenstein von Ehrenfriedersdorf ($2\dot{M}n\ddot{C} + 3\dot{F}e\ddot{C}$). Von ihrer chemischen Zusammensetzung wird weiter unten die Rede sein.

Von diesen Rhomboëdern ist das vom Bitterspath das stumpfste; seine kürzere Axe verhält sich zu seiner längeren $= 1:2{,}136$; das vom Kalkspath ist das am wenigsten stumpfe, und das Verhältniſs zwischen den Axen ist $= 1:2{,}028$. Beruhte nun diese ungleiche Ausdehnung in ungleichen Richtungen, auf dem Verhältniſs zwischen diesen Axen, so würde sie bei dem Bitterspath gröſser als bei dem Kalkspath gewesen sein, aber auf jeden Fall würde der Unterschied bei diesen vier Rhomboëdern nicht ganz eine Minute betragen haben. M i t s c h e r l i c h hatte, in Gesellschaft

Digitized by Google

von Dulong, die absolute Ausdehnung des Kalkspaths gemessen, und sie, wie im Jahresb. 1826 angegeben ist, zwischen 0° und +100° = 0,001961 seines Volums gefunden. Dagegen hatte er bemerkt, daſs er in der Richtung der kürzeren oder Krystallaxe um 0,00342 mehr als in der Richtung der längeren ausgedehnt wurde, und also in der Richtung der letzteren Axe verkürzt werden muſste. Durch directe Vergleichungen zwischen der Ausdehnung von Kalkspathplatten, wovon die eine rechtwinklig auf die längere, und die andere rechtwinklig auf die kürzere Axe geschliffen war, und durch Vergleichung ihrer Ausdehnung mit der von Glas, fand Mitscherlich, daſs sich der Kalkspath beim Erwärmen nach der längeren Axe (welche die spitzen Winkel verbindet) um 0,00056 seiner Länge zusammenzieht, woraus also folgt, daſs die absolute Verlängerung der kürzeren oder Krystall-Axe 0,00286 ist; und aus diesen Messungen geht wiederum hervor, daſs die ganze Volum-Veränderung vom Kalkspath bei 100° Temperatur 0,001737 sein wird. Da der directe Versuch 0,001961 gab, so kann man dieſs wohl als eine groſse Uebereinstimmung betrachten. Der Umstand, daſs der Kalkspath durch Erwärmung und ohne Veränderung des Aggregatzustandes in der einen Richtung ausgedehnt und in der andern zusammengezogen wird, möchte wohl die Lehre von dem Einfluſs der Wärme auf die Körper bedeutend modificiren. Mitscherlich hat versprochen, in einer bald folgenden Beschreibung von analogen Verhältnissen beim Gyps, die theoretischen Ansichten mitzutheilen, zu denen er durch diese Thatsachen geleitet worden ist.

Ausdehnung der Körper durch Schmelzen.

Erman d. j. *) hat sehr interessante Versuche angestellt, um die beim Schmelzen fester Körper statt findende Ausdehnung derselben zu bestimmen; er wählte hierzu das sogenannte leichtflüssige Metall (aus 2 Wismuth, 1 Blei und 1 Zinn) und den Phosphor. Diese Versuche wurden auf die Weise angestellt, daſs die Ausdehnung durch die Veränderung ihres specifischen Gewichts bestimmt wurde, letzteres in einer Flüssigkeit genommen, deren spec. Gewicht für die dazu nöthigen Temperaturen bekannt war. Für das Metallgemisch wurde Baumöl angewendet, dessen Ausdehnungen von 0° bis + 100° durch Versuche bestimmt und berechnet wurden. In demselben wurde dann das Metall auf einem kleinen Glasgefäſse gewogen. Dieses leichtflüssige Metallgemisch bietet sehr groſse Eigenheiten in der Ausdehnung dar. Von 0° bis zu + 44° geht es in ziemlich geradem Verhältniſs mit der Wärmezunahme; sein Volum dehnt sich von 1,000 zu 1,0083 aus; dann fängt es an, sich durch Erhöhung der Temperatur zusammenzuziehen, so daſs es zwischen + 57° und 58° wieder dasselbe Volum, wie bei 0° hat. Die Zusammenziehung fährt bis + 68,8 fort, wo das Volum 0,99389 von dem bei 0° ist. Darauf dehnt es sich wieder aus, und hat bei + 87°,5 zum dritten Mal dasselbe Volum wie bei 0°. Von nun an dehnt es sich sehr schnell bis + 93,75 aus, wo es schmilzt. Es hat dann 1,0086 von seinem Volum bei 0°; darauf dehnt es sich mit derselben Schnelligkeit bis + 100° aus, wo sein Volum 1,01792 ist; von hier an geht es

*) Poggend. Annalen IX. 557.

mit einer schwächeren und mit der Temperatur-Zunahme proportionalen Volumvermehrung bis + 200°, wo sein Volum 1,03495 ist. Saugt man in eine, vorher bis zu + 75° erwärmte Thermometerröhre das geschmolzene Metallgemische ein und läſst sie erkalten, so wird sie durch seine Ausdehnung, wenn die Temperatur auf + 50° gekommen ist, zersprengt. — Die Ausdehnung des Phosphors wurde von 0° bis zu 87°,5 untersucht. Bis zu + 35,8, wo er schmilzt, dehnt er sich mit der Temperatur-Zunahme proportional aus, aber dann dehnt er sich plötzlich von 1,0149, welche er bei + 31°,2 hat, bis zu 1,0468 aus. Nachdem er geschmolzen ist, fährt er fort, sich fast proportional mit der Temperatur auszudehnen, aber in einem gröſseren Verhältniſs, als in noch festem Zustand. Bei + 87°,5 ist sein Volum 1,0791 von dem bei 0°. Erman verglich nun das Verhältniſs dieser beiden Substanzen mit dem beim Wasser: 1) das Wasser dehnt sich im Gestehungs-Augenblick aus. Diese beiden ziehen sich zusammen. 2) Die Volumveränderungen des Eises durch Temperaturwechsel sind gröſser, als die des Wassers; die des Metallgemisches sind in geschmolzenem und festem Zustande fast gleich, und die des Phosphors nach dem Schmelzen gröſser. 3) Das Wasser zieht sich zu einem Minimum im Volum zusammen, ehe es fest wird; das Metallgemische erst, nachdem es fest ist, und der Phosphor hat zwischen 0° und 100° gar kein solches Minimum.

Flüssigkeit des geschmolzenen Schwefels bei ungleichen Temperaturen.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daſs der Schwefel einige Grade über seinem Schmelzpunkt leicht flieſsend und durchsichtig ist, und bei einer darüber erhöhten Temperatur dunkler und schwer flieſsender und zuletzt dunkelroth, undurchsichtig

und so dickflüſsig wird, daſs man das Gefäſs umwenden kann, ohne daſs er herausflieſst, wenn man nicht eine zu groſse Masse hat. Die Ursache dieser Erscheinungen beim Schwefel hat noch nicht erforscht werden können. Dumas *) hat die Temperaturgrade, wobei sie eintreten, untersucht, und sie mit gröſserer Genauigkeit, als es vorher geschehen war, bestimmt. Geschmolzener Schwefel fängt zwischen + 108° und 109° zu krystallisiren an, sein Schmelzpunkt fällt also ungefähr bei + 108°. Man nahm ihn vorher bei + 100° an. Zwischen + 110° und 140° ist der geschmolzene Schwefel klar blaſsgelb; bei + 160° wird er bräunlich und fängt an dick zu werden; zwischen 220° und 250° ist er schwarzbraun, und das Gefäſs läſst sich umwenden; von 260° bis zum Kochpunkt, den Dumas nicht bestimmte, wird er etwas flüssiger, aber nicht so wie bei 120°. — Bekanntlich erhält sich der Schwefel weich, wenn er plötzlich in Wasser gegossen wird. Nach Dumas bleibt er nachher um so weicher, je heiſser er beim Eingieſsen war. Nach etwa 24 Stunden ist er wieder hart geworden.

Specifische Wärme der Gase.

Ueber die specifische Wärme der gasförmigen Körper ist eine sehr verdienstvolle Arbeit von Aug. de la Rive und Fr. Marcet unternommen worden; sie erhielten vollkommen dasselbe Resultat, wie Haycraft (Jahresb. 1826. p. 47.); nämlich daſs die specifische Wärme aller Gase gleich ist; aber ihre Versuche lassen nicht mehr die Zweifel, welche durch Haycraft's Verfahrungsweise und einige seiner Nebenresultate veranlaſst wurden. Die Versuche führten sie auf fol-

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 83.

Digitized by Google

gende Art aus: Gas von einem geringeren Druck, als der der Luft, nämlich von 0^m.65 bei + 20° Temperatur, wurde in einen kleinen Ballon geschlossen, und dieser mit einer kupfernen Kugel umgeben, deren innere Seite geschwärzt war, und aus welcher die Luft ausgepumpt wurde, bis nur noch 3 Millimeter Druck übrig waren. Der Ballon mit dem Gas konnte an eine heberförmig gebogene Glasröhre geschraubt werden, deren längerer Schenkel in Quecksilber stand. Diese Glasröhre war mit demselben und bis zu demselben Druck verdünnten Gase gefüllt, weshalb also das Quecksilber in den längeren Schenkel hinaufstieg. Als die kupferne Kugel, nach geöffneter Communication mit dieser Röhre, in einem Wasserbade von + 30° erwärmt wurde, theilte sich die Wärme von ihrer inneren Seite durch Radiation dem Glasballon mit, welcher also in einer gegebenen Zeit bei jedem Versuch ein gleich groſses Quantum Wärme zugeführt bekam, durch deren Einfluſs auf die Ausdehnung des Gases das Quecksilber in dem längeren Schenkel des zugeschraubten Hebers sank. Sie fanden nun, daſs alle von ihnen versuchte Gase, gleich lange dieser gleichen Erwärmung ausgesetzt, von + 20°, welche das Gas bei Umgebung der kupfernen Kugel mit + 30° warmem Wasser hatte, in dieser Zeit, nämlich in 5 Minuten, von + 20° zu 26°,32 bis 26°,34 erwärmt werden, und das Quecksilber in dem Heber von 14,3 Millimeter zu 14,4 Millimeter herabdrückte. Gröſser waren die Variationen nicht, und dieſs blieb sich gleich sowohl mit einem und demselben Gas, als mit verschiedenen Gasen, so daſs die Versuche auf 0,04 oder $\frac{1}{25}$ von einem Thermometergrad sicher sind. Sie bemerkten dabei,

Digitized by Google

daſs sich das Wasserstoffgas etwas von den übrigen darin unterschied, daſs es bis zu 26°,6 erwärmt wurde und das Quecksilber auf 15 M. M. herabdrückte, was sie dem ausgezeichneten Wärmeleitungs-Vermögen dieses Gases zuschrieben; auch fanden sie, daſs die Verschiedenheit ganz ausblieb, wenn das Wasserstoffgas mit anderen unter einem noch geringeren Druck verglichen wurde, wodurch, nach Dulong und Petit, das Wärmeleitungs-Vermögen vermindert wird. Die von ihnen untersuchten Gase waren: atm. Luft, Sauerstoffgas, Stickgas, Wasserstoffgas, Kohlensäuregas, ölbildendes Gas, Kohlenoxyd-, Stickstoffoxydul-, Stickstoffoxyd-, Schweflichtsäure-, Schwefelwasserstoff-, Salzsäure-, Ammoniak- und Cyan-Gas. Sie fanden ferner, daſs sich, unter übrigens gleichen Umständen, die specifische Wärme mit Abnahme des Drucks für alle Gase gleich, nach einer wenig convergirenden Progression und in einem geringeren Verhältniſs, als der Druck, vermindert. Endlich fanden sie, daſs die Gase ungleich gute Wärmeleiter sind, daſs Wasserstoffgas die Wärme am besten leitet, und darauf die andern in folgender Ordnung: atm. Luft, Sauerstoffgas, Kohlensäuregas, ölbildendes Gas und Stickstoffoxydulgas.

Entbindung von Wärme durch Compression der Gase.

Ich habe schon oben Ivory's Formel für die Berechnung der Schnelligkeit des Schalles angeführt. Sie gründet sich auf eine von ihm angestellte mathematische Untersuchung, um die Quantität von Wärme zu bestimmen, die aus Luft, wenn sie eine gegebene Zusammendrückung erleidet, frei wird *). Aus den Versuchen von Cle-

*) Phil. Mag. and Ann. of Philos. I. 89.

ment und Desormes, und von Gay-Lussac und Welter, hat er die Data zu seinen Berechnungen genommen, welche zu dem Resultat führten, *daſs die Wärme, welche aus Luft entwickelt wird, wenn sie eine gegebene Condensation (Compression) erleidet, gleich ist mit $\frac{3}{8}$ von der Temperatur-Verminderung, die erforderlich ist, um, bei unverändertem Druck, eine gleiche Volum-Verminderung hervorzubringen.* Luft wird, unter einem constanten Druck, um $\frac{1}{480}$ ihres Volums bei 0° für jeden Thermometergrad Fahrenh. vermindert, und deshalb muſs sich ihre Temperatur um $\frac{1}{480} \times \frac{8}{3} = \frac{1}{180}$ erhöhen. Wird eine Luftmasse rasch bis zur Hälfte ihres Volums zusammengedrückt, so muſs sie eine Temperatur hervorbringen, die $\frac{1}{2} \div \frac{1}{180} = 90°$ Fahrenh. ist. In einem späteren Zusatz *) zu dieser Abhandlung bemerkt er, daſs nach einem Versuche, diese Zahlen zur Berechnung der Schnelligkeit des Schalles anzuwenden, die vorher angegebene Wärmemenge $\frac{3}{8}$, eigentlich richtiger $\frac{2}{5}$ (oder 0,4 statt 0,375) sein müsse, da bei dieser Zahl die Berechnung der Schnelligkeit des Schalles vollkommen mit den Beobachtungen übereinstimmt.

Poisson dagegen gab schon vor einiger Zeit eine einfache Formel zur Bestimmung der Temperatur-Erhöhung an, die bei Zusammendrückung eines Gases statt findet. Wenn vor der Compression die Temperatur des Gases $= t$ und die Dichtigkeit $= \delta$ ist, und dasselbe zur Dichtigkeit $= \Delta$ comprimirt wird, so ist die hierdurch entstehende Temperatur-Erhöhung T:

$$T = 266°,66\ (1 + 0{,}00375 \,.\, t)\left(\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^{0{,}375} - 1\right).$$

*) A. a. O. p. 165.

Wie-

Wiewohl es noch an einer hinreichenden Anzahl von genauen Beobachtungen mangelt, um bestimmt die Richtigkeit dieser Formel entscheiden zu können, so hat sie doch einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich, da sie mit den Beobachtungen von Clement und Desormes und von Gay-Lussac sehr gut übereinstimmt, und nicht mit den übrigen, wenigen bekannten Thatsachen über die bei der Compression entbundene Wärmemenge im Widerspruch steht.

Wird dagegen das von Ivory angeführte Verhältniſs angenommen und dafür dieselben Ausdrücke wie oben gebraucht, so wäre:

$$T = 100^\circ\ (1 + 0{,}00375 \,.\, t) \,.\, \frac{\Delta - \delta}{\Delta}.$$

Meikle *) bemerkt, daſs diese Formel unrichtig sei, da sie zu mehreren, mit der Erfahrung gänzlich im Widerspruch stehenden Resultaten leite. Von den vielen, von Meikle angeführten, mag bloſs folgendes genannt werden: Wenn die Temperatur des Gases vor der Compression $= 0^\circ$ wäre, so wird $T = 100^\circ\ \frac{\Delta - \delta}{\Delta}$, woraus folgt, daſs das Gas, wenn T immer $< 100^\circ$ ist, durch irgend eine Compression niemals 100° warm werden könnte, was doch offenbar dem Versuche mit dem pneumatischen Feuerzeug widerspricht. Meikle hat auſserdem über denselben Gegenstand eine mathematische Deduction mit anderen Resultaten bekannt gemacht **).

Die Ursache von Ivory's Irrthum liegt in seiner Annahme, daſs die Wärme, welche ein

*) Edinb. new phil. Journ. III. 149.

**) A. a. O. II. 328.

Digitized by Google

Gas bei seiner Ausdehnung unter unverändertem Druck bindet, mit der Ausdehnung des Gases proportional sei. Diese Annahme ist um so weniger richtig, da schon Dulong und Petit bei festen und flüssigen Körpern beobachtet haben, daſs die spec. Wärme mit den Temperaturen in einem schnelleren Verhältniſs als die Ausdehnungen zunimmt; und aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieſs bei Gasen in noch weit höherem Grade der Fall.

Thermometer. Egen *) hat in einer sehr lesenswerthen Abhandlung alle die Umstände gesammelt und beschrieben, welche zu einer fehlerhaften Beschaffenheit der Thermometer Veranlassung geben, und dazu die Art angegeben, wie er, nach einer Menge von eigenen Versuchen, zur Vermeidung derselben gelangt ist. Aber diese Arbeit muſs man sowohl hinsichtlich der Literatur über das Thermometer, als auch hinsichtlich der gründlichen Kenntniſs dieses Instruments, in ihrer ganzen Ausdehnung lesen.

Aethrioscop. Leslie **) hat ein Instrument beschrieben, welches er Aethrioscop (Klarheitsmesser) nennt, und welches aus einem Differential-Thermometer besteht, an welchem die sonst dunkle Kugel vergoldet ist, und dessen durchsichtige Kugel in den Focus eines parabolischen Brennspiegels von Metall gestellt wird. So lange der Hohlspiegel mit einem metallenen Deckel bedeckt ist, steht das Thermometer auf 0°, sobald aber die nach dem Himmel gerichtete concave Seite des Spiegels entblöſst wird, sinkt dasselbe. Leslie erklärt dieſs für eine Folge von abwärts gehenden kalten Strö-

---

*) Poggend. Annalen X. 276.

**) Froriep's Notizen XX. 1.

mungen, welche in den Spiegel ſallen und auf das Thermometer influiren, und in klarer Luft ſtärker ſeien, als in wolkiger, weil das Thermometer nicht ſalle, wenn der Himmel bedeckt ist. Im Allgemeinen ſällt das Thermometer, bei gleich klarem Himmel, mehr bei Tag als bei Nacht. — Es scheint indessen, als müsse dieses Instrument weniger solche Strömungen von einſallender Kälte, deren Existenz jedoch nicht geläugnet werden kann, als vielmehr die eigene Radiation des Thermometers angeben; denn das Thermometer in dem Spiegel hat eine solche Stellung bekommen, daſs alle die Wärme, die es durch Radiation ausschickt, in den Raum geworfen wird, der einen um so geringeren Theil davon zurückstrahlt, je klarer und je durchdringlicher für die Wärmestrahlen er ist. Es gibt also, indem es zugleich ein relatives Maaſs für die Klarheit der Luft ist, einen leicht darzulegenden, anschaulichen Beweis für die Abkühlung der Erde durch Radiation gegen den Raum ab.

Allgemeine Gesetze für die Gase. Das Mariottsche Gesetz gilt nicht für alle Gase.

Eine in Beziehung auf mehrere theoretische Fragen in der Chemie höchst wichtige Materie, die zwar beim ersten Anblick wenig damit gemein zu haben scheint, ist von Despretz angeregt worden *), welcher gefunden hat, daſs nicht alle Gase gleich mit der Luft dem Mariottschen Gesetz folgen, daſs die Volum-Verminderung durch Compression im umgekehrten Verhältniſs mit der comprimirenden Kraft steht, sondern daſs die bei höherem Druck condensirbaren Gase von einer gleichen Kraft stärker als die Luft zusammengedrückt werden. Diese Entdeckung gehört eigentlich Oer-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 335. 443.

Digitized by Google

ſted an *), welcher dieſs beim Schweflichtsäuregas fand, welcher aber aus seinen Versuchen schloſs, daſs der Unterschied mehr von einer anfangenden Condensirung zum tropfbarflüssigen Zustand, als von einer Abweichung vom Mariottschen Gesetz herrührte. Aus den ausführlicheren Versuchen von Despretz findet man, daſs sich dieſs nicht so verhält, und daſs die am leichtesten condensirbaren Gase am schnellsten davon abgehen, mit der Luft gleichen Schritt zu halten. Selbst Wasserstoffgas, welches bis zu 15 Atmosphären mit der Luft gleich bleibt, bekommt bei 20 Atmosphären Druck einen bemerklichen Vorsprung. Despretz untersuchte in dieser Hinsicht, vergleichungsweise mit der Luft, Schweflichtsäuregas, Schwefelwasserstoffgas, Cyangas und Ammoniakgas. Als er sie neben einander demselben steigenden Druck aussetzte, wurden sie alle ungleich comprimirt. Despretz gibt dafür folgende Zahlen an:

Luft.		Ammoniakgas.
1^m,819	. . .	1^m,850
2, 582	. . .	2, 663
3, 863	. . .	4, 132.

Hiernach ist z. B. Ammoniakgas bei einem Druck von 2^m,582 Barometerhöhe so condensirt, wie es Luft von 2^m,663 Druck sein würde. Daraus folgt wiederum, daſs wenn unsere Atmosphäre diesen Druck hätte, und wir nach den Gesetzen, die wir nun für die Verbindungen gasförmiger Körper als pünktlich geltend angenommen haben,

*) Edinb. Journ. of Science IV. 224. Die Versuche von beiden Gelehrten findet man in Poggendorff's Annalen IX. 605. Oersted's Arbeit ist in der Kürze im Jahresb. 1827. p. 71. angeführt.

Digitized by Google

aus dem specifischen Gewicht des Ammoniakgases seine Zusammensetzung aus Stickgas und Wasserstoffgas dem Volum nach berechnen wollten, wir kein Resultat erhalten würden, welches mit dem, was wir nun über seine Zusammensetzung wissen, vergleichbar wäre. Wir fragen dann natürlicherweise: können die $0^m,76$ Druck, unter welchem wir nun das specifische Gewicht des Ammoniakgases bestimmen, ohne allen Einfluſs auf eine Zusammendrückung des Ammoniakgases über das hinaus sein, was sein Volum der Rechnung nach sein kann? Dieſs läſst sich wohl schwerlich annehmen. Das spec. Gewicht des Ammoniakgases ist nach der Rechnung 0,5912, aber nach der Wägung von Allan und Pepys 0,6022, oder nach den vielleicht genaueren Versuchen von Biot und Arago 0,59669. — Wir nehmen nun das specifische Gewicht des Wassergases zu 0,6207 an. Tralles fand dasselbe 0,6896, und Andere haben es nicht unter 0,66 gefunden. — Aber ich habe ein besonderes Interesse, das Beispiel vom schweflichtsauren Gas anzuführen, welches ich mit aller erdenklichen Sorgfalt gewogen habe, um durch sein specifisches Gewicht die von mir auf einem anderen Wege gefundene Zusammensetzung zu bestätigen, wobei ich immer eine so bedeutende Abweichung erhielt, daſs sie nicht in einem entsprechenden Fehler, weder beim Wägen noch bei den Analysen, ihren Grund haben konnte. Geht man davon aus, daſs ein Volum Sauerstoffgas ein Volum Schweflichtsäuregas gibt, so muſs das specifische Gewicht des letzteren 2,214 sein, ich konnte es aber niemals unter 2,247 bekommen, Gay-Lussac und Thénard fanden es sogar zu 2,255. Das Räthsel scheint jetzt gelöst zu sein. Ich will

Digitized by Google

einige Columnen von **Oersted's** Versuchen zur Vergleichung zwischen den Compressionen des Schweflichtsäuregases und der Luft anführen.

Gas.	Luft.	Gas.	Luft.
1.	1.	2,7595	2,7240
1,0261	1,0259	2,8207	2,7819
1,0754	1,0768	2,8886	2,8423
1,0229	1,1215	2,9556	2,9057
1,1750	1,1729	3,0240	2,9717
1,2302	1,2297	3,0974	3,0407
1,2942	1,2937	3,1733	3,1130
1,3644	1,3634	3,3186	3,1889

Diese Zahlen enthalten die erste und letzte Columne von **Oersted**. Bei Betrachtung derselben sieht man, daſs wenn man zu Pressionen geht, welche niedriger als die atmosphärische sind, das Schweflichtsäuregas in der Ausdehnung die atmosphärische Luft übertreffen muſs, weil, wenn man von einem höheren zu einem niedrigeren Druck geht, die Elasticität des Schweflichtsäuregases sich beständig vermehrt und folglich zu einem Druck kommen muſs, der geringer als der der atm. Luft ist, und wo das specifische Gewicht des Gases mit der Rechnung übereinstimmen wird.

Vergleichen wir die durch directe Wägung der coërcibelen Gase erhaltenen Resultate, so finden wir, daſs sie der Versuch immer schwerer angab, als die Theorie. So z. B. fanden **Gay-Lussac** und **Thénard** das Gewicht des Schwefelwasserstoffgases 1,1912, während es nach der Rechnung 1,1802 ist. **Gay-Lussac** fand das Gewicht des Alkoholgases zu 1,613; nach der Rechnung wiegt es 2,5801. Nach der Wägung von **Gay-Lussac** hat das Jodgas 8,7879, nach **Dumas** 8,716 specifisches Gewicht; aber nach

Digitized by Google

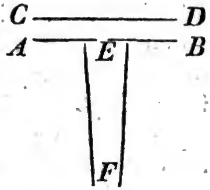
den von Gay-Lussac über das Sättigungsvermögen des Jods angestellten Versuchen kann das specifische Gewicht desselben, nach dem theoretischen Volumen berechnet, nicht höher als 8,476 sein. — Diese Bemerkungen sind von der gröſsten Wichtigkeit für die chemische Volumtheorie, die wohl keineswegs dadurch umgestoſsen wird, da dieses Verhalten selbst ihre Realität beweist, deren Zulässigkeit aber dadurch modificirt werden muſs; und sie können einen bedeutenden Einfluſs auf das Urtheil haben, welches man über die Sicherheit der durch Dumas interessante Arbeit erhaltenen, im vorigen Jahresb. p. 79. angeführten Resultate fällen muſs. Zur vollständigen Entscheidung dieser Frage sind inzwischen Versuche erforderlich über die Volumverhältnisse coërcibeler Gase unter einem constanten Druck, aber bei verschiedenen Temperaturen, besonders nahe bei derjenigen, bei welcher unter diesem Druck das Gas zum Liquidum condensirt wird. Es könnte sich dann zeigen, daſs sich z. B. Schweflichtsäuregas nahe bei dieser Temperatur, unter gewöhnlichem Druck, wie bei gewöhnlicher Temperatur unter z. B. 3 bis 4 Atmosphären Druck verhalten werde, und daſs es dagegen bei einer höheren Temperatur, z. B. + 100°, gleich mit der Luft das Mariottsche Gesetz bei Pressionen befolgt, die es bei niedrigeren Wärmegraden davon abweichen gemacht haben.

Ausströmung der Gase, *a)* durch eine feine Oeffnung auf eine ebene Fläche.

Eine merkwürdige Erscheinung beim Ausströmen der Gase aus einem Behälter in die Luft hat in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf sich gezogen. Wenn man in eine ebene Fläche ein Loch macht, durch dasselbe Luft bläst, und während dieses anhaltenden Luft-

Digitized by Google

stromes eine dünne Scheibe mit dieser ebenen Fläche parallel hält, so wird in einer gewiſsen Entfernung durch den Luftstrom die Scheibe entfernt; wird sie aber nun näher gebracht, so vermindert sich die Abstoſsung, wird 0 und geht zuletzt in eine Anziehung über, so daſs die Scheibe vom Luftstrom in einer geringen Entfernung von der ebenen Fläche wie angezogen wird, und dieser Abstand ist um so geringer, je schneller die Bewegung des ausgeblasenen Luftstroms ist. Beistehende Figur macht dieses Verhältniſs anschaulicher:



AB ist die ebene Fläche, *E* das Loch darin, und *CD* die bewegliche Scheibe. *FE* ist die Röhre, wodurch die Luft geblasen wird, was sowohl mit dem Mund, als mit einem Blasebalg geschehen kann; ist nun der Luftstrom nicht zu schwach, so kann *F* nach oben gewendet werden, ohne daſs die Scheibe *CD* davon abfällt. Diese Erscheinung ist von einem Arbeiter in der Gieſserei bei Fourchambaut in Frankreich bemerkt, und nachher von Clement bekannt gemacht und erklärt worden *). Dieser Erscheinung liegt dieselbe Ursache zum Grunde, welche bewirkt, daſs eine in einer Rinne flieſsende Wassermasse da, wo sie einen ungleichen Fall hat, sich zusammenzieht, und da niedriger wird, wo der Fall und die davon abhängende Schnelligkeit in der Bewegung gröſser ist. Die Luft strömt mit einer gewiſsen

*) Die dahin gehörigen Abhandlungen in Annales de Ch. et de Ph. XXXV. p. 34. und 53. XXXVI. 69.

Digitized by Google

Schnelligkeit durch *E* aus, und ſtöſst in dem Mittelpunkt wider *CD* mit einer, dieser Schnelligkeit gleichen Kraft, aber der Luftstrom wird nun genöthigt, seitwärts auszuweichen und nach allen Seiten hin zwischen *AB* und *CD* hervorzuströmen, und da der Raum zwischen diesen weiter wird, in dem Maaſse als die Luft dem Umkreise von *CD* näher kommt, so übt der Luftstrom, während er seine Bewegung nach dem Umkreise hin fortsetzt, einen immer geringer werdenden Druck gegen *AB* und *CD* aus, je weiter der Raum wird, in den er kommt, und je schneller diese Bewegung ist (man könnte sagen, um den Ausdruck populär zu machen, daſs die Luft zwischen den Scheiben durch ihre Bewegungsschnelligkeit um so mehr verdünnt werde, je gröſser ihre Schnelligkeit ist); und wird dieser Druck zuletzt geringer als der der Atmosphäre, so drückt letztere die bewegliche Scheibe näher an die unbewegliche, bis daſs der Druck der Atmosphäre auf die Auſsenseite, und der des Luftstroms auf die innere Seite sich das Gleichgewicht halten. Man kann sich diese Erklärung versinnlichen, wenn man sich von Papier einen Kegel macht, den man mit der Spitze um das Ende einer Glasröhre bindet und nun durch diese Röhre bläst; es zeigt sich nun das eben erwähnte Verhältniſs, daſs der Luftstrom in einen immer weiter werdenden Raum kommt, und es findet dabei auch eine ganz analoge Erscheinung statt, daſs nämlich, je stärker man bläst, der Papierkegel um so stärker in verschiedene Formen zusammengedrückt wird, die auf der ungleichen Biegsamkeit des Papiers beruhen. In Folge dieses Verhältnisses hat man gefährliche Folgen bei Anwendung von konischen

Digitized by Google

Sicherheitsventilen bei Dampfmaschinen erfahren, welchem aber gänzlich vorgebeugt werden kann, wenn die Kegelform wenig von der Cylinderform abweicht.

b) Ausströmen der Gase durch lange Röhren.

Eine mathematische Abhandlung über das Ausströmen der Gase aus Reservoiren ist von Navier *), und eine andere, über den Widerstand, welchen die Luft beim Durchgang durch lange Röhren leistet, ist von Daubuisson **) bekannt gemacht worden. Schon vor längerer Zeit hatte Baader ***) eines Falles erwähnt, wo man Luft, zum Anblasen eines Hohofens, 5000 Fuſs weit durch eine guſseiserne Röhre von 12 Z. innerem Durchmesser zu leiten versuchte, um einen entfernt liegenden Wasserfall zum Treiben der Bälge benutzen zu können. Obgleich man aber dem Gebläse alle mögliche Kraft zu geben suchte, so wurde doch aus dem anderen Ende der Röhre keine Luft ausgeblasen, ungeachtet die ganze Röhre so vollkommen offen war, daſs eine in das vordere Ende eingelassene Katze aus der Oeffnung an dem anderen Ende wieder hervorkam. — Aus den hierüber angestellten Versuchen hatte man ausgemittelt, daſs der Widerstand mit der Länge der Leitung, mit der Abnahme des Durchmessers und der Vermehrung der Schnelligkeit wächst. Daubuisson nahm sich vor, bei einer, zufällig zu Versuchen sich darbietenden Gelegenheit, einige in technischer Hinsicht anwendbare Resultate in diesem Gegenstand zu bestimmen, und dabei fand

---

*) A. a. O. XXXIV. 400.

**) A. a. O. p. 383.

***) Beschreibung und Theorie des englischen Cylindergebläses, München 1805.

Digitized by Google

er, daſs wenn Luft durch eine Röhrenleitung von 387 Meter Länge und 0^{m},1 innerem Durchmesser mit einer Kraft getrieben wurde, die 62,4 M. M. Quecksilberhöhe an der Gebläseprobe entsprach, und die Röhrenleitung an dem Ausströmungsende mit ungleichen Deuten (oder Düsen, conischen Endröhren, wie an den Blasebälgen der Hohöfen) mit Oeffnungen von 2, 3, 4 und 5 Centimeter Durchmesser versehen war, die Quantität der ausströmenden Luft, verglichen mit der, welche durch dieselben Deuten und bei derselben Höhe der Gebläseprobe ohne diese lange Leitung ausströmte, in folgendem Verhältniſs stand, wobei 100 die Quantität ohne Leitung ist:

0^{m},02	Deutenöffnung	= 100 : 96
0, 03	-	— : 83
0, 04	-	— : 72
0, 05	-	— : 51.

Daraus folgt, daſs in dem ersten der hier aufgezählten Fälle, wo der innere Durchmesser der Luftleitung 5 Mal gröſser, als der der Deutenöffnung war, nur 4 Procent von der Wirkung des Gebläseapparats verloren gingen, während dagegen, bei einem nur doppelt so groſsen Durchmesser der Röhrenleitung, bis 49 Procent verloren gingen.

Uebrigens hat Daubuisson durch Versuche erwiesen, daſs, bei gleicher Länge der Röhren, der Widerstand wie das Quadrat der Schnelligkeit des Luftstroms wächst, daſs aber bei derselben Schnelligkeit der Widerstand in einem geringeren Verhältniſs als die Röhrenlänge zunimmt. Folgendes sind die aus Versuchen abgeleiteten Zahlen:

Digitized by Google

Widerstand			1,00	1,82	2,71	3,42	4,27	4,64
Quadrate der Geschwindigkeit			1,00	1,64	2,40	3,25	4,32	4,55
Widerstand	1,00	1,29	1,57	1,82	2,16	2,46	2,84	3,09
Röhrenlänge	1,00	1,33	1,67	2,00	2,33	2,70	3,05	5,22

c) Ausströmung der Gase durch Oeffnungen von sehr hoher Temperatur.

Ein Umstand von sehr sonderbarer Art ist von dem bekannten Perkins angegeben worden *). Als er einmal mit der von ihm erfundenen Dampfmaschine mit hohem Druck arbeitete, und das zur Erhitzung des Wassers bestimmte Gefäſs (Generator) aus Kupfer und Zinn bestand, hörte er ein betäubendes Geräusch, welches ihn vermuthen lieſs, daſs das Gefäſs gesprungen sei; dessen ungeachtet fuhr es, wie gewöhnlich, mit 20 Atmosphären Druck zu arbeiten fort, und es konnte, so lange das Gefäſs mit starkem Feuer umgeben war, kein Ausströmen von Wasserdämpfen aus einem Riſs bemerkt werden. Inzwischen lieſs er mit der Feuerung aufhören, und als der Generator wieder bis zu einer gewissen Temperatur abgekühlt war, fingen Wasserdämpfe aus einem Riſs an demselben mit einem so heftigen Geräusch ausgetrieben zu werden, daſs dadurch die in der Nähe wohnenden Leute in Schrecken versetzt wurden. Als nun Perkins den Generator wieder bis zu derselben hohen Temperatur wie zuvor erhitzte, Wasser hinein preſste und die Maschine arbeiten lieſs, so setzte sie, so lange der Generator die hohe Temperatur hatte, ihre Bewegung fort, ohne daſs durch den Riſs Wasser oder Dampf entwich, sobald er aber wieder bis zu einem gewissen Grade abgekühlt war,

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 435.

strömte der Waſſerdampf mit derſelben Gewalt wie das erſtemal aus. Dieſe Erſcheinung konnte möglicherweiſe dadurch erklärt werden, daſs das Metall, indem es ſich bei der Abkühlung zuſammenzieht, dadurch den Riſs mehr und mehr öffnet, und umgekehrt ihn beim Erhitzen ſchlieſst; aber Perkins, der glaubte, daſs dieſe Erſcheinung mit der bekannten Beobachtung im Zuſammenhang ſtehe, daſs Waſſer auf einer glühenden Metallfläche einen nur ſchwer und langſam verdunſtenden Tropfen bildet, während es ſich dagegen auf einer weniger heiſsen ausbreitet und ſchneller verdunſtet, erklärte, daſs ſie durch eine Repulſion zwiſchen dem erhitzten Metall und dem Waſſer oder deſſen Gas entſtanden ſei, wodurch beide in einem gewiſſen, von der Temperatur abhängenden Abſtand von einander entfernt gehalten würden, der aber immer groſs genug wäre, um das Eindringen des Waſſers in die entſtandene Oeffnung zu verhindern. Um die Richtigkeit dieſer Anſicht zu beweiſen, bohrte Perkins ein Loch von $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmeſſer in das Ende eines ſolchen Cylinders, woraus ſein Generator beſteht, und lieſs auf dieſe Oeffnung eine ſtarke eiſerne, 3 Fuſs lange Röhre von 1 Zoll äuſserem und $\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmeſſer befeſtigen und ſie an dem freien Ende mit einem Hahn verſehen. An das andere Ende des Generators befeſtigte er ein, erſt bei 50 Atm. Druck (317 Kilogr. auf den Quadratzoll) ſich öffnendes Sicherheitsventil, und an demſelben Ende befand ſich auch die Röhre, durch welche das Waſſer, nach hinlänglicher Erhitzung, in den Generator gepumpt werden konnte. Er erhitzte nun den Generator ſo, daſs das Ende

Digitized by Google

mit der $\frac{1}{8}$ Zoll groſsen Oeffnung glühte, und pumpte dann das Wasser in den Generator. Der Dampf entwich bald durch das Sicherheitsventil. Er öffnete dann den Hahn an dem Ende der eisernen Röhre. Es entwich aber hierdurch nichts, sondern die Wasserdämpfe fuhren fort, von Zeit zu Zeit das Sicherheitsventil zu öffnen. Nun wurde das Feuer weggenommen, und als die Temperatur bis zu einem gewissen Grad gesunken war, wurden die Wasserdämpfe aus der gebohrten Oeffnung und dem daran befestigten Eisenrohr mit einer ungeheuren Gewalt ausgetrieben. Als das Metall bis zum Glühen erhitzt war, muſste es also das Wasser in einem Abstand abstoſsen, welcher gröſser war, als der halbe Durchmesser des gebohrten Lochs, d. h. gröſser als $\frac{1}{16}$ Zoll, und erst als er so weit abgekühlt war, daſs das Wasser dem Metall wieder näher kommen konnte, wurde das Ausströmen durch die Oeffnung möglich, welches sich in einem gewissen Grade mit der Abkühlung vermehrte. Daſs dieses unerwartete Resultat, um als richtig erklärt angenommen werden zu können, eine ausführlichere Untersuchung erfordert, brauche ich wohl nicht zu bemerken.

d) Ausströmen der Gase durch feine Sprünge.

Schon vor längerer Zeit hatte Döbereiner beobachtet, daſs Wasserstoffgas, welches über Wasser in einer gläsernen Glocke, die einen Sprung bekommen hatte, aufbewahrt war, allmählig an Volum abnahm, während das Wasser in der Glocke bis zu 3 Zoll hoch über das äuſsere Niveau stieg. Andere Gase in derselben Glocke zeigten nicht die nämliche Erscheinung. Daſs Wasserstoffgas, welches bei einem gewissen Druck mit weit gröſserer Schnelligkeit, als andere Gase, durch Oeffnungen und feine Röhren ausströmt,

Digitized by Google

durch einen Sprung dringen kann, der für andre Gasarten zu fein wäre, ist nicht schwer zu verstehen, daſs aber dieses Gas, ganz gegen die Gesetze der Schwere, durch diesen Sprung ging, sich dabei in der Glocke verdünnte und das Wasser sich darin hob, war nicht erklärt. Diese Erscheinung ist nun von Magnus *) ausgemittelt worden. Er hat gezeigt, daſs sie darauf beruht, daſs das Gas von dem Sprung, wie von einem porösen Körper, absorbirt wird; da es aber nun auf der Auſsenseite des Gefäſses mit einer anderen Gasart in Berührung ist, so dunstet es beständig auſsen ab, während der Sprung inwendig das entwichene Gas immer wieder ersetzt. Er versinnlichte dieſs mit dem Beispiel an einer Glasröhre, die an dem einen Ende mit einer feuchten Blase zugebunden, mit Wasser gefüllt und umgekehrt in ein Gefäſs mit Quecksilber gestellt wird. Die Blase wird von Auſsen trocken und von Innen befeuchtet, so lange Wasser vorhanden ist, und das Quecksilber steigt in die Höhe, um den durch diese Verdunstung entstandenen Raum auszufüllen, bis endlich mechanische Ursachen die weitere Erhöhung der Quecksilbersäule verhindern.

Elasticität des durch Verbrennung von Pulver gebildeten Gases.

Durch Versuche, welche mit Abschieſsung von Kanonen angestellt wurden, deren Länge allmählig vom 21- bis 11fachen des Durchmessers verkürzt wurden, hat Hansteen **) die Elasticität des im Anzündungs-Augenblick des Schusses sich bildenden Gases bestimmt; er fand dieselbe bei einer 6pfündigen Kanone das eine Mal bei

*) Poggend. Annalen X. 153.

**) Jahrbuch der Ch. u. Ph. III. 237.

einer Ladung von 2½ Pfund Pulver = 2087 Atmosphären Druck, und das andere Mal bei Anwendung von nur 2 Pfund Pulver = 2311 Atmosphären. Die gröſsere Compression im letzteren Falle ist wahrscheinlich in einer vollständigeren Verbrennung des Pulvers begründet, und die ursprüngliche Elasticität des Gases scheint in einem umgekehrten Verhältniſs zur Quadratwurzel der Länge der eingeladenen Pulverpatrone zu stehen und scheint, nachdem die Kugel in Bewegung gesetzt worden ist, in einem gröſseren Verhältniſs, als nach dem Mariottschen Gesetz, abzunehmen, wovon jedoch ein groſser Theil der Abkühlung und dem Verluste durch das Zündloch und dem Spielraum der Kugel zugeschrieben werden kann.

Verbesserungen am Barometer.

Bohnenberger *) hat ein Normal-Barometer, und mehrere bei Verfertigung eines fehlerfreien Barometers nothwendige Umstände und Handgriffe beschrieben, und gezeigt, wie ein so beschaffenes Normal-Barometer (dessen Röhre sehr weit sein muſs, um den Einfluſs der Capillarität zu vermeiden, und das also nicht portativ ist) zum Justiren von portativeren Barometern mit Röhren von geringerem Durchmesser anzuwenden ist.

Mittlere Barometerhöhe über der Meeresfläche.

Egen **) hat die Barometer-Beobachtungen von 14 verschiedenen Punkten zwischen dem mittelländischen Meere und Åbo (mehrere davon nach vieljährigen Beobachtungen) auf die mittlere Höhe bei 0° Temperatur und auf die Meeresoberfläche re-

*) Naturwissenschaftliche Abhandlungen. Tübingen 1827 I. 389.

**) Poggend. Annal. XI. 290.

Digitized by Google

reducirt, gesammelt und zusammengestellt; das mittlere Resultat davon ist $0^m 7605$, was nur um ½ Millemeter von dem von den französischen Physikern angenommenen Mittel abweicht. Diese einzelnen Mittel-Beobachtungen variiren zwischen 0,7576, zu Bergen gefunden, und 0,7629, dem mittleren Resultat von 48jährigen Beobachtungen zu Copenhagen.

Allgemeine Verhältniſse bei liquiden Körpern. Zusammendrückung von Flüssigkeiten.

Colladon und Sturm haben über die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten eine Untersuchung ausgeführt, welcher der von der französischen Akademie der Wissenschaften ausgesetzte Preis zuerkannt worden ist *). Sie wandten zu diesen Versuchen einen ähnlichen Apparat, wie Oerstedt (Jahresb. 1824. pag. 59.), aber mit einigen Modificationen an; auch haben sie die Compression bestimmt, welche das Glas erleidet, worin die zu prüfende Flüssigkeit eingeschlossen ist. Was die Ausführung aller dieser Versuche betrifft, so muſs ich auf ihre Abhandlung selbst verweisen. Die Zusammendrückbarkeit des Glases beträgt in der Längenrichtung für jede Atmosphäre 11 Zehnmilliontel, und also dem Volum nach 33 Zehnmilliontel. In dem Folgenden ist jede Atmosphäre gleich einer Quecksilbersäule von $0^m,76$ und die Temperatur $+10°$, wenn es nicht anders angegeben ist.

Quecksilber erleidet, bis zu 7 Atm. Druck, eine ungleichförmige und gröſsere Zusammendrükkung, als bei einem darüber gehenden Druck, dann aber bleibt sich die Zusammendrückung bei gleichem Druck gleich. Die Ungleichförmigkeit im Anfang scheint von der im Quecksilber, ungeach-

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 113. u. 225.

Digitized by Google

tet des Kochens desselben, zurückbleibenden Luft herzurühren. Die Versuche gingen bis zu 30 Atmosphären. Die scheinbare Zusammendrückung ist für eine Atmosphäre 1,73 Milliontel, und mit der für das Glas gemachten Correction ist die absolute 5,03 Milliontel.

W a s s e r: *a*) von Luft befreit, wird durch jede hinzukommende Atmosphäre bis zu 24, worüber hinaus die Versuche nicht getrieben wurden, um 48 Milliontel regelmäſsig zusammengedrückt, was nach der Correction für das Glas 51,3 Milliontel macht. *b*) Lufthaltiges Wasser dagegen giebt nicht mehr als 49,5 Milliontel absolute Zusammendrückung. Die Ursache liegt in der Interposition der Luft. Dieſs betrachten die Verfasser als einen Beweis, daſs die Luft in chemischer Verbindung in dem Wasser enthalten sei, was wohl weder in chemischer Hinsicht richtig, noch in physikalischer eine nothwendige Folge ist.

A l k o h o l wird durch zunehmenden Druck von Atmosphären in einem abnehmenden Verhältniſs zusammengedrückt, welches mit einer Verminderung in der Compressibilität durch $\frac{1}{30}$ für jede hinzugefügte Atmosphäre ausgedrückt werden kann. Seine scheinbare Contraction ist für jede Atmosphäre bei einem Druck von 2 Atmosphären 92,87 Milliontel, bei einem Druck von 9 Atmosphären 90,24 Milliontel, und bei einem Druck von 21 Atmosph. 85,86 Milliontel, was für die absolute Contraction 96,2, 93,5 und 89 Milliontel giebt.

A e t h e r hat eine ähnliche abnehmende Compressibilität und variirt bei 0° Temperatur für jede Atmosphäre, bei einem Druck von 3 bis 24 Atmosphären, von 133 bis 122 Milliontel; und bei

Digitized by Google

+11° unter gleichem Druck von 150 bis 141 Milliontel.

Liquides Ammoniak, von ungefähr 0,9 spec. Gewicht und bei +20° ganz mit Ammoniakgas gesättigt, hat bei +10° eine Contraction von 38 Milliontel für jede Atmosphäre.

Salpeteräther hat eine ziemlich gleichförmige Zusammenziehung von 71,5 Milliontel für jede Atmosphäre bei +10°.

Essigäther variirt, von 1 bis 16 Atmosph., mit einer Contraction von 79,3 bis 71,3 Milliontel bei gleichen Temperaturen.

Chlorwasserstoffäther variirt ebenfalls; von 1 bis 3 ist die Contraction 85,9 Milliontel für jede Atmosphäre; von 6 bis 12 Atmosph. ist sie 82,25 Milliontel.

Essigsäure wird um 42,2 Milliontel für jede Atmosphäre zusammengedrückt.

Schwefelsäure wird um 32 Milliontel comprimirt. Die Zusammenziehung, welche die Säure zwischen 0° und 100° auf der Skala beim Erkalten um 1 Grad erleidet, ist gleich der durch 20 Atmosphären bewirkten Zusammendrückung.

Salpetersäure wird um 32,2 Milliontel für jede Atm. zusammengedrückt. Und endlich

Terpenthinöl um 73 Milliontel für jede Atmosphäre.

Bei diesen Compressions-Versuchen fanden sie, wie Oersted, daſs sich in Wasser keine bemerkbare Quantität freier Wärme entwickelt *), auch wenn sie es rasch einem Druck von 30 At-

*) Despretz soll gefunden haben, daſs Wasser bei rascher Compression mit 20 Atmosph. $\frac{1}{66}$ Grad erwärmt wird. Jahrb. d. Ch. u. Ph. III. 238.

mosphären aussetzten. Eben so verhält sich Alkohol. Aether gab sichtbarere Zeichen von Wärme-Entwickelung, weniger indessen beim langsamen Zusammendrücken, als wenn dieſs durch einen starken Hammerschlag auf einen beweglichen Piston geschah. Auch auf das Vermögen die Electricität zu leiten, scheint ein höherer Druck keinen Einfluſs zu haben. Dieſs wurde durch Anwendung eines electromagnetischen Multiplicators ausgemittelt, indem man die Stellung der Nadel bei einem steigenden Druck beobachtete. Salpetersäure schien unter einem höheren Druck etwas weniger leitend zu sein, aber diesen Umstand kann man einer verhinderten Entwickelung ihrer Bestandtheile, die beim Durchgang der Electricität getrennt werden, zuschreiben.

Ueber die Compression des Wassers sind auch Versuche von Perkins mit einem bis zu 1000 Atmosphären gehenden Druck angestellt worden *). Die von ihm erhaltenen Resultate weichen sehr bedeutend von den vorhergehenden ab, und geben doppelt so groſse Compressionen und noch darüber für jede Atmosphäre. Perkins glaubte zu finden, daſs die Zusammendrückbarkeit des Wassers mit steigendem Druck abnehme, aber nachher wieder bei einem sehr hohen Druck mit diesem proportional werde. Da die Versuche von Colladon und Sturm mit denen von Oersted und Canton übereinstimmen, so hat man sehr Ursache, die Angaben von Perkins für unzuverläſsig zu halten, weil seine Methode, den Druck auf Atmosphären zu berechnen, wie die für die Dampfmaschinen, nicht den für solche Versuche

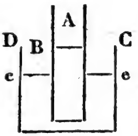
*) Poggendorff's Annalen IX. 547.

Digitized by Google

erforderlichen hohen Grad von Genauigkeit haben, den Colladon und Sturm erreicht haben, theils durch Messung der Höhe der Quecksilbersäule, theils durch Messung der Compression der Luft in einem mit der zu prüfenden Flüssigkeit eingeschlossenen Manometer.

Durchgehen von aufgelösten Stoffen durch feuchte Häute.

Im Jahresberichte 1824, pag. 198., habe ich der von Fischer in Breslau beobachteten Erscheinung erwähnt, daſs die Auflösung eines Metallsalzes oder einer Säure in Wasser, durch eine feuchte Blase in einem andern Gefäſs, in welchem sich, von Wasser umgebenes Eisen oder Zink befand, in die Höhe stieg, so daſs sich das Niveau allmählig in dem das Metall einschlieſsenden Gefäſse erhöhte, und ich suchte davon eine Erklärung zu geben, wie sie die Thatsache, so wie sie damals bekannt war, zu verlangen schien. Diese Erscheinung ist nachher der Gegenstand erneuerter Untersuchungen gewesen, die, wie es scheint, gleichzeitig in Deutschland von G. Magnus *), und in Frankreich von Dutrochet **), so wie später von Poisson ***) angestellt worden sind. Magnus hat diese Erscheinung auf eine andere Weise dargestellt.



A ist eine am unteren Ende mit einer feuchten Blase zugebundene Glasröhre, die bis B mit einer Flüssigkeit gefüllt ist und in einem weiteren Gefäſs CD steht, welches eine andere Flüssigkeit enthält, deren Niveau ee ist. Enthält die Röhre A eine

*) Poggend. Annal. X. 153.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 393.

***) A. a. O. Dutroch. u. Poiss. Abhandl. findet man zusammen in Poggend. Ann. XI. 134. 138.

Digitized by Google

Salzauflösung und das Gefäſs CD reines Wasser, so erhöht sich allmählig das Niveau B, und zwar um so schneller, je gröſser die im Wasser in A aufgelöste Menge von Salz ist. Ist der Stand der Flüssigkeiten umgekehrt, so sinkt das Niveau B und ee steigt. Enthält A eine Auflösung von einem anderen Salz, als das in CD aufgelöste ist, so steigt das Niveau in der Flüssigkeit, welche im Verhältniſs zum Wasser die gröſste Quantität von Salz enthält, und die Salze vermischen sich so, daſs, obgleich die eine Auflösung vorzugsweise sich über die andere zu erheben scheint, doch auch die letztere in entgegengesetzter Richtung durch die Blase geht, bis das Gemenge auf beiden Seiten der Blase gleichförmig geworden ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist, nach der von Magnus gegebenen Erklärung, folgende: die Anziehung zwischen den Theilen einer Salzauflösung ist zusammengesetzt aus den gegenseitigen Anziehungen des Wassers und des Salzes und ihren Anziehungen zu ihren kleinsten Theilchen für sich; diese vereinigte Attraction ist also gröſser, als die Attraction zwischen den Partikeln des Wassers unter sich, woraus folgt, daſs reines Wasser durch die capillaren Canäle der Blase leichter gehen muſs, als die Salzauflösung. Wenn aber die Membran zwei Flüssigkeiten von einander trennt, die von so ungleicher Attraction zwischen ihren Theilchen sind, und die zu ihren Theilchen unter sich und zu der Membran Attraction haben, so folgt daraus, daſs sie mit ungleicher Kraft in die Poren der Membran eingezogen werden, und folglich im Verhältniſs hierzu mehr von der einen Seite nach der andern, als in umgekehrter Richtung einflieſsen müssen. Die

Abhandlung von Poisson, giebt hiervon eine sehr einfache und klare Demonstration, auf die ich verweisen muſs. Dutrochet, der, vermuthlich ohne Kenntniſs von Fischer's früherer Angabe, diese Erscheinung bemerkte, hielt sie anfangs für eine dem organischen Gewebe eigenthümliche Eigenschaft, und belegte sie, um ihr mehr Aufmerksamkeit zu verschaffen, mit eigenen Namen, nämlich Endosmose und Exosmose; nachher bemerkte er indessen, daſs die Erscheinung auch bei dünnen, porösen, unorganischen Substanzen, wie z. B. Scheiben von Thonschiefer, dünnen Scheiben von gebranntem Thon u. s. w., statt habe; er hält sie aber nicht für eine Folge von Capillarität, sondern von einer noch unerforschten Wirkung der Electricität, und führt, als Beweis gegen Poisson an, daſs Eiweiſs und Wasser, in getrennten Schichten in einem Gefäſse zusammengebracht, sich in der Ruhe nicht vermischen, daſs dieſs aber geschehe, sobald eine Membran dazwischen liege. Dieſs läſst sich indessen sehr gut daraus erklären, daſs das Eiweiſs eine sehr schwer flieſsende Flüssigkeit ist, die sich wohl langsam von selbst mit Wasser vermischt, wobei aber das Bestreben der Membran, die Flüssigkeit in ihren Poren in's Gleichgewicht zu setzen, die Bewegung beschleunigt.

Was dagegen das von Fischer zuerst beschriebene Phänomen betrifft, so scheint dabei eine ganz entgegengesetzte Richtung im Gang der Flüssigkeiten statt zu haben, denn bei Fischer's Versuch enthielt die Röhre A Wasser und ein hineingebrachtes Stück Zink oder Eisen, und das Gefäſs CD eine Säure oder ein vom Eisen oder Zink reducirbares Metallsalz, und hier erhöhte

sich in entgegengesetzter Ordnung das Wasser-Niveau in der Röhre. Magnus hat dieses Verhalten untersucht und gezeigt, daſs wenn das eingebrachte Metall nicht bis zur Blase reicht, seine Gegenwart in dem zuvor erwähnten Verhältniſs nichts ändert, wenn es aber auf der Blase liegt oder sie sonst berührt, so erstreckt sich die Absetzung des reducirten Metalls durch die Blase hindurch, und diese steht nun auf beiden Seiten mit einem der beiden durch Contactselectricität entgegengesetzten electrischen Metallen in Berührung, wobei durch die electrische Vertheilung das Metall in der salzreicheren Flüssigkeit ausgefällt und Sauerstoff und Säure durch die Electricität zum Eisen oder Zink geführt werden, und daselbst bald eine Auflösung bilden, welche die Ursache der Erhöhung des Niveau's wird. Auf eine analoge Art möchte wohl auch die von Fischer bemerkte Thatsache zu erklären sein, daſs wenn die innere Flüssigkeit Wasser war, in das ein Metall gestellt wurde, und die äuſsere eine freie Säure, das Niveau sich inwendig um so schneller und höher erhob, je electropositiver das eingesetzte Metall gegen die negative Säure war, d. h. je schneller sich in der Flüssigkeit ein Metallsalz bildete.

Elasticität fester Körper.

Lagerhjelm *) hat auf Kosten der Bruks-Societät Versuche über die Eigenschaften des Eisens angestellt, die zwar hauptsächlich die Ausmittelung der Frage bezweckten, welchen Einfluſs die verschiedene Gewinnungsweise des Eisens auf

*) Försök att bestämma valsadt och smidt jerns täthet, jemnhet, smidbarhet och styrka. T. I. II. Stockholm 1827.

seine Güte, hinsichtlich seiner verschiedenen praktischen Anwendung, haben könne, die aber doch, da sie mit Genauigkeit angestellt worden sind, auch manches Resultat geben muſsten, welches auch in rein wissenschaftlicher Hinsicht von Intereses ist.

Die Metalle sind im Allgemeinen bekanntlich innerhalb gewisser Gränzen vollkommen *elastisch* und auſserhalb dieser Gränzen dehnbar. Wenn eine Metallstange mit einem Ende an einem unbeweglichen Gegenstand befestigt ist und am andern Ende eine Kraft die Stange zu verlängern sucht, so wird dieselbe um ein Gewisses verlängert, und zwar um so mehr, je gröſser die Kraft ist. So lange diese Kraft eine gewisse, von der Natur und dem Querschnitt der Metallstange abhängige Gröſse nicht übersteigt, nimmt die Stange, nach aufgehobener Wirkung der Kraft, vollkommen ihre frühere Länge wieder an. Wird aber die Kraft über diese Gröſse verstärkt, so nimmt die Stange nicht mehr ihre frühere Gestalt an, und sie bleibt ausgestreckt. Das Maximum von Kraft, welches sich anwenden läſst, ohne daſs das Metall sein Vermögen, auf die früheren Dimensionen zurückzukommen, verliert, ist das: was die *absolute Stärke* des Metalles ausmacht; und die Verlängerung, welche die Stange durch dieses Kraft-Maximum erleidet, und wodurch man also erfährt, wie viel die Stange ohne bleibende Streckung zu erleiden verlängert werden kann, wird ihre *Elasticitäts-Gränze* genannt. Innerhalb dieser Gränze sind die Metalle vollkommen elastisch, und ihr Widerstand wächst in demselben Grade, wie die auf sie einwirkende äuſsere Kraft, welcher auch die Verlängerung der Stangen sehr nahe

Digitized by Google

proportional ist. Die Zahl, welche dieſs Verhältniſs zwischen der Ausziehung und der zu ihr erforderlichen Kraft ausdrückt, wird *Elasticitäts-Coëfficient* oder *Elasticitäts-Modulus* genannt. Auſserhalb der Elasticitätsgränze bewirkt die äuſsere Kraft eine bleibende Gestaltveränderung; das Metall verlängert sich in der Richtung, in welcher die Kraft wirkt, und sein auf dieser Richtung senkrechter Querschnitt nimmt in demselben Maaſse ab. Diese Eigenschaft, welche auf eine Verschiebbarkeit der Theilchen hindeutet, macht die *Dehnbarkeit* der Metalle aus.

Die Aufsuchung des Zusammenhanges zwischen diesen Eigenschaften ist eine interessante Aufgabe in der physikalischen Moleculartheorie; sehen wir jetzt, welchen Beitrag die Lagerhjelmschen Versuche zur Lösung dieser Aufgabe geliefert haben.

Die Versuche wurden mit Eisenstangen, die ungefähr $\frac{1}{2}$ Decimalzoll im Durchmesser hielten, angestellt, und zwar auf vier verschiedene Weisen, nämlich durch Ziehen, Biegen, Drehen und Strecken. Die Beschreibung der verschiedenen Vorrichtungen, die hierbei zur Gewinnung scharfer Resultate angewandt wurden, möchten wohl schwerlich ohne Zeichnung zu verstehen sein, und muſs daher hier wegbleiben. Von diesen Methoden ist die der Ausziehung unstreitig die zuverlässigste, weil man durch sie das Verhältniſs zwischen der Verlängerung und der Kraft geradezu erhält, während dagegen dasselbe aus den drei übrigen Beobachtungsarten erst durch eine weitläuftige Berechnung zu erhalten ist. Lagerhjelm ist der erste, welcher diese directe Methode angewandt hat. — Die Verlängerungen sind

Digitized by Google

vermittelst eines Katerschen Stangenzirkels beobachtet worden.

Zu den merkwürdigsten Resultaten seiner Versuche gehört das: *daſs alle Arten von Eisen, sie mögen hart, weich oder brüchig sein, denselben Grad von Elasticität zu besitzen scheinen*, d. h. daſs alle Eisensorten, bei gleichen Dimensionen und *innerhalb der Elasticitäts - Gränze*, durch eine gleiche Kraft allemal eine gleiche Ausziehung erleiden. Zwar haben die Versuche bei verschiedenen Stangen kleine Ungleichheiten in dem Werthe des Elasticitäts - Coëfficienten zu erkennen gegeben; allein es ist schwer zu entscheiden, in wie weit dieſs nur von einer mangelhaften Homogenität der angewandten Eisenstangen herrührt. Der Coëfficient schwankte im Mittel nur zwischen 1033 und 1097.

Auch die Härtung scheint keinen Einfluſs auf die Elasticität zu haben. Es wurden nämlich zwei Stimmgabeln von gleichen Dimensionen und aus derselben Stahlsorte verfertigt, so daſs sie beim Anschlagen denselben Ton gaben. Als hierauf die eine gehärtet wurde, gab sie dessen ungeachtet denselben Ton wie die andere, was doch nicht geschehen konnte, wenn die Elasticität eine Veränderung durch den Härtungsproceſs erlitten hätte.

Man hat früher allgemein angenommen, daſs, innerhalb der Elasticitäts-Gränze, die Ziehkraft der durch sie bewirkten Ausziehung genau proportional sei. Lagerhjelm's Versuche haben, und wie es scheint ganz bestimmt, eine kleine *Variation* in dem *Elasticitäts - Coëfficienten* zu erkennen gegeben, so daſs, wenn man sich der Elasticitäts - Gränze nähert, die Ausziehung ein wenig geringer wird, als es nach dem angegebenen Ver-

Digitized by Google

hältnisse zu der Ziehkraft sein sollte. Dieſs ist theils durch directe Ausziehungsversuche, theils durch Schwingungsversuche bewiesen worden.

In der *Elasticitäts-Gränze* haben die Versuche bedeutende Schwankungen gezeigt, eben so wie in der *absoluten Stärke*, welche beide zufolge der Beobachtungen einander nahe proportional sind, wie sie auch sein müssen, im Fall der Elasticitäts-Coëfficient nur unbedeutend variirt. Das harte Eisen besitzt eine gröſsese Elasticitäts-Gränze, als das weiche, eben so wie es auch eine gröſsere absolute Stärke besitzt, obgleich die Elasticität bei beiden wiederum gleich ist. Wenn eine Stange ausgestreckt wird, bleibt zwar ihre Elasticität unverändert, aber die Elasticitäts-Gränze ist bedeutend erweitert, und mit dieser hat auch die absolute Stärke zugenommen. Dieſs ist die Ursache, weshalb ein Eisendrath, welcher durch einen Drathzug gegangen ist, im Verhältniſs zu seinem Durchmesser eine gröſsere Stärke besitzt, als geschmiedetes Eisen; eine Beobachtung, welche schon Seguin gemacht und zur Errichtung von weniger hängenden Eisendrath-Brücken angewandt hat.

Was die *Dehnbarkeit* betrifft, so hat Lagerhjelm als *Maaſs* derselben die Kraft angenommen, welche erfordert wird, um eine Stange von gegebenen Dimensionen um ein gewisses Stück zu strecken. Dieses Maaſs muſs natürlicherweise bei den verschiedenen Eisenarten sehr ungleich ausfallen. Als *Gränze* der Dehnbarkeit hat er die Verlängerung genommen, welche eine Stange ohne Zerreiſsung ertragen kann. Zwischen dieser Gränze und der Elasticitäts-Gränze hat er ein sehr einfaches Verhältniſs beobachtet. Wenn

Digitized by Google

Δ das Stück ist, um welches die Stange beim Zerreiſsen gestreckt wird, und C die Elasticitäts-Gränze derselben bezeichnet; so ist

$$C.\sqrt{\Delta} = \text{Constans}.$$

Wie zuvor bemerkt ist, scheint die Bereitungsart des Eisens keinen, oder wenigstens nur einen höchst unbedeutenden Einfluſs auf die Elasticität desselben auszuüben; dagegen hat die Bereitungsart bestimmt einen Einfluſs auf die absolute Stärke, auf die Homogenität und Dehnbarkeit des Eisens. Lagerhjelm's Versuche haben, hinsichtlich dieses für die Behandlung des Eisens so wichtigen Gegenstandes, mehrere bestimmte Resultate gegeben; es ist aber durchaus nöthig, sie in dem Werke selbst nachzusehen.

Lagerhjelm hat auch, bei dem Zerreiſsen einer Eisenstange, eine merkwürdige Veränderung in dem specifischen Gewichte derselben bemerkt. Er fand nämlich, daſs das specifische Gewicht an der Stelle, wo die Stange abriſs, und wo also dieselbe verhältniſsmäſsig die gröſste Streckung erlitten hatte, geringer war, als an andern Stellen. Der Versuch wurde bei mehreren Stangen wiederholt und immer mit demselben Resultate. Im Mittel war das spec. Gew. bei dem ungestreckten Eisen $= 7{,}821$, und an dem abgerissenen Ende $= 7{,}777$. Dieſs ist um so sonderbarer, weil an der Stelle, wo das Eisen abreiſst, immer eine bedeutende Wärme-Entwickelung statt findet, und dieſs voraussetzen lieſse, daſs das Eisen hier dichter würde.

Poisson ist seinerseits durch eine mathematische Untersuchung dieses Gegenstandes auch zu dem Schluſs gekommen, daſs bei der Ausziehung eine Volumvergröſserung stattfinde, und zwar

Digitized by Google

dadurch, weil der Querschnitt des ausgezogenen Stücks sich nicht in dem Grade vermindert, in welchem die Längendimension zunimmt *). Poisson, welcher eine mathematische Formel zur Berechnung der Gröſse dieser Volumveränderung gegeben hat, stützt sich hiebei auf einen Versuch von Cagniard de la Tour, der aber nicht so entscheidend ist, wie der von Lagerhjelm.

Auſser den Versuchen über die Elasticität des Eisens hat Lagerhjelm auch die des *Kupfers, Silbers* und *Bleis* durch Schwingungen untersucht. Die Resultate dieser Versuche zeigen, daſs das Eisen ungefähr $1\frac{1}{2}$ Mal elastischer ist als das Kupfer, $2\frac{1}{2}$ Mal elastischer als das Silber, und 10 Mal elastischer als das Blei.

Endlich hat Lagerhjelm bei diesen Metallen auch einen Vergleich angestellt zwischen dem direct erhaltenen Werth für ihre Elasticität und dem, welchen man aus dem akustischen Verhalten derselben ableiten kann **). Es ist nämlich bekannt, daſs die Schnelligkeit, mit welcher sich der Schall in einem Körper fortpflanzt, hauptsächlich auf dieser Elasticität beruht, so daſs man aus derselben die Fortpflanzungsgeschwindigkeit desselben durch eine einfache Formel berechnen kann, wenn man die geringe Beschleunigung vernachläſsigt, welche in der Schnelligkeit dadurch entsteht, daſs vermöge der Condensationen bei den Schallvibrationen etwas Wärme frei wird. Diese Beschleunigung kann hier um so eher vernachläſsigt werden, als sie bei den starren und flüssigen Körpern weit geringer ist, als bei den Gasen.

---

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVI. 384.

**) K. Vetensk. Acad. Handling. für 1827.

Es ist ferner bekannt, daſs wenn eine Stange von einem starren Körper mit einem ihrer Enden befestigt und daräuf in longitudinale Erzitterungen versetzt wird, die zur Vollbringung einer Schwingung nöthige Zeit genau derjenigen gleich ist, welche der Schall gebraucht, um die Stange der Länge nach zu durchlaufen. Aus dem Tone also, welchen die Stange in diesem Falle giebt, erhält man genau die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, und folglich kann man auch aus dem Tone der Stange die Elasticität derselben berechnen. Versuche über die Töne, welche mehrere starre Körper geben, wenn man sie in longitudinale Schwingungen versetzt, sind früher von Chladni und Savart angestellt worden, und unter andern haben sie auch diese Töne bei Eisen-, Kupfer- und Silberstangen untersucht. Der Vergleich, welchen Lagerhjelm zwischen der aus diesen Tönen berechneten, und der durch seine Versuche gefundenen Elasticität angestellt hat, zeigt eine so genaue Uebereinstimmung, wie man sie nur wünschen kann, und giebt zugleich einen kräftigen Beweis von der Richtigkeit der mathematischen Theorie der Schallſortpflanzung.

Lagerhjelm's Versuche geben, wenn man das Schiffpfund zur Gewichtseinheit und die Decimalquadratlinie zur Flächeneinheit annimmt, für das Eisen den Elasticitäts-Coëfficienten = 1070. Eine Berechnung von Savart's Versuche über die Töne von Eisenstangen geben denselben = 1033.

Beim Kupfer gaben Schwingungsversuche den Coëfficienten 695, die Berechnung der Savart'schen Tonversuche dagegen 677.

Beim Silber gaben Schwingungsversuche den Coëfficienten 443; aus der Berechnung der Chlad-

Digitized by Google

ni'schen Versuche über die Töne einer Silberstange findet man ihn =461.

Die folgende Tafel enthält die Elasticitäts-Coëfficienten mehrerer Körper, wie sie Lagerhjelm theils aus seinen und Anderer Versuchen über die Elasticität, theils durch Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls gefunden hat.

Stabeisen	1070	. . Lagerhjelm
Kupfer	686	. . Lagerhjelm
Guſseisen	658	. . Tredgold
Messing, gezogen	522	. . Savart und Chladni
Silber	443	. . Lagerhjelm
Glas	368	. . Chladni
Messing, gegoss.	325	. . Tredgold
Blei	118	. . Lagerhjelm
Wasser	108	. . Colladon u. Sturm.

Hienach scheint es also, daſs das Eisen zum wenigsten 10 Mal elastischer ist als das Wasser.

Metalloïde. Neue Methode Stickgas zu bereiten.

Soubeiran *) hat eine ganz einfache Bereitungsmethode des Stickgases angegeben, die darin besteht, daſs man ein Gemenge von 2 Th. Salpeter und 1 Th. Salmiak in einer Retorte erhitzt. Man erhält dabei ein Gemenge von Stickgas, Chlor, Salzsäure und salpetrichter Säure; wird dasselbe über Kalkmilch oder schwacher Kalilauge aufgefangen, so werden die letzteren Gase aufgenommen und das Stickgas rein erhalten.

Neue Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff.

Bei Zersetzung der phosphorichtsauren Salze, die ein Atom Krystallwasser enthalten, d. h. worin der Sauerstoff des Wassers halb so groſs wie der der Base ist, bildet sich eine eigene Art von Phos-

---

*) Journal de Pharmacie XIII. 332.

Digitized by Google

Phosphorwasserstoffgas, welches in seiner Zusammensetzung der Phosphorsäure proportional ist, welches sich nicht von selbst an der Luft entzündet, aber seinen Phosphorgehalt beim Verbrennen in offener Luft und durch seine zersetzende Einwirkung auf Metallsalze zu erkennen gibt. Es gelang Rose nicht, dieses Gas so rein zu erhalten, daſs sich seine Eigenschaften bestimmt ausmitteln lieſsen, und seine Selbstständigkeit auſser allem Zweifel gesetzt werden konnte. Es besteht aus PH^5. Es sind eigentlich die Blei- und Zinnoxydulsalze, welche die zur Bildung dieses Gases nothwendige Zusammensetzung haben. Das Bleisalz z. B. besteht aus $\dot{P}b^2\ddot{\overline{P}}+\dot{\overline{H}}$. Wird dieses Salz der trocknen Destillation unterworfen, so wird es so zersetzt, daſs sich die Hälfte davon in phosphorsaures Bleioxyd umwandelt, indem die phosphorichte Säure den ganzen Wassergehalt des Salzes zersetzt. Die andere Hälfte wird dann so zersetzt, daſs aus der phosphorichten Säure darin Phosphor frei wird, der sich mit dem Wasserstoff des Wassers vereinigt, während die Säure mit dem Sauerstoff desselben Phosphorsäure, und diese ein basisches Salz bildet. Dabei werden aus $5\dot{P}b^2\ddot{\overline{P}}+\dot{\overline{H}}$, $2\dot{P}b^2\dddot{P}+2\dot{P}b^3\dddot{P}+PH^5$ gebildet, so daſs der geglühte Rückstand aus 2 Atomen neutralem und 2 Atomen basischem Salz besteht.

Brom. Fundorte desselben.

Der neue, zur Klasse der Salzbilder gehörende Körper, dessen Entdeckung, durch Balard, ich im vorigen Jahresb. p. 102. anzeigte, ist, auſser den dort angegebenen Arten des Vorkommens und Fundorten, von Kindt und Wöhler *), so

*) Poggend. Annalen X. 509.

wie von Kastner *) im Wasser der Ostsee, und von Hollunder **) in Begleitung von Jod in einem Zinkerz, welches bei Königshütte in Oberschlesien verarbeitet wird, und worüber das Weitere später in der mineralogischen Abtheilung angeführt werden wird, aufgefunden worden.

Darstellung des Broms.

Eine abgeänderte und vielleicht verbesserte Methode, aus der Mutterlauge von Salzquellen, die gewöhnlich Brommagnesium enthalten, welches beim Abdampfen, wie das Chlormagnesium, leicht zersetzt wird, Brom abzuscheiden, ist von Desfosses ***) angegeben worden. Er vermischt die eingekochte Salzlauge, nachdem das Kochsalz herauskrystallisirt ist, mit Kalkhydrat und kocht sie damit, um die Talkerde auszufällen, worauf sie filtrirt wird und sich ohne Verlust abdampfen läſst. Sie kann hierauf, nach gehöriger Concentration, entweder nach Balard's Methode mit Chlor und Aether behandelt oder mit Braunstein und etwas Salzsäure destillirt werden, wobei man an den Retortenhals eine langhalsige und künstlich abgekühlte kleine Vorlage anlegt, und die Operation unterbricht, sobald die Flüssigkeit aufkocht, wo sich sogleich der gefärbte Dampf zu zeigen aufhört.

Eigenschaften des Broms.

Balard hatte angegeben, daſs sich das Brom noch bei —18° flüssig erhalte. Serullas †) und Liebig ††) haben angegeben, daſs es zwischen —18° und 20° erstarre und hart werde,

---

*) Kastner's Archiv XII. 256.

**) A. a. O. 244.

***) Journal de Pharm XIII. 257.

†) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 96.

††) Jahrb. der Ch. u. Ph. I. 102.

Digitized by Google

so daſs es sich zerbrechen oder zerstoſsen lasse. Liebig bestimmt seinen Krystallisationspunkt bei —25°. Er fand dasselbe blättrig krystallinisch und an mehreren Stellen von bleigrauem, metallischem Ansehen; bei —12° war es groſsentheils noch nicht wieder geschmolzen. De la Rive d. j. *) hat gefunden, daſs Brom die Electricität nicht leitet, daſs aber seine Auflösung in Wasser ganz gut leitet und dabei zersetzt wird, indem sich am +Drath Sauerstoffgas und am —Drath Wasserstoffgas entwickelt, ohne daſs sich Bromwasserstoffsäure bildet, was auch mit Jod, aber nicht mit Chlor der Fall ist, welches letztere Chlorwasserstoffsäure gibt. Wird eine Verbindung von Bromjod in Wasser aufgelöst, und der Entladung der electrischen Säule ausgesetzt, so geht das Jod zum negativen und das Brom zum positiven Pol, so wie dieſs in Folge ihrer electrochemischen Verhältnisse geschehen muſs. Man sieht dieſs leicht aus ihrer verschiedenen Wirkung auf Stärke, die von Jod blau, von Brom braungelb wird; löst man Bromjod in Stärke-Auflösung auf und läſst sie durch die Säule zersetzen, so wird die Flüssigkeit um den negativen Pol blau und um den positiven rothgelb.

Verkaufs-Preis vom Brom.

Die Schmedes'sche Apotheke in Kreutznach verkauft die Unze Brom für 3 Thaler 10 Gr. **), so daſs also dieser neu entdeckte Stoff für einen mäſsigen Preis in hinlänglicher Menge zu haben ist. Ganz gewiſs wird er für die chemische Analyse von groſsem Werth, vorzüglich bei der exacten Analyse kohlenstoffhaltiger Metallverbindun-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 160.

**) Jahrbuch der Ch. u. Ph. III. 253.

Digitized by Google

gen, wie Guſseiſen, Stahl u. dgl., wobei die Anwendung von Chlor ſo unbequem war, und die von Jod, wegen ſeiner geringen Sättigungscapacität, ſo koſtbar, und hinſichtlich ſeiner ſtarren Form auch mit Schwierigkeiten verknüpft, wenn man ſeine abſolute Reinheit ohne nochmalige Sublimation beſtimmen wollte.

Jod. Darſtellung deſſelben.

Für die Ausziehung des Jods aus der Mutterlauge von Kelp hat Soubeiran *) eine, wie es ſcheint, ſehr beachtungswerthe Verbeſſerung angegeben, durch deren Anwendung auch Mutterlaugen mit ſehr geringem Jodgehalt benutzt werden können. Sie beſteht darin, daſs man das Jod durch ſchwefelſaures Kupferoxyd ausfällt; da aber dieſes Metall die Eigenheit hat, kein Jodid, ſondern nur ein Jodür zu bilden, ſo wird dabei die Hälfte vom Jod in der Flüſſigkeit frei. Zur Ausfällung des frei gewordenen Jods wird die Flüſſigkeit mit dem Kupferſalz im Ueberſchuſs und mit Eiſenfeilſpähnen vermiſcht, wodurch eine neue Menge von Jodür entſteht, das mit metalliſchem Kupfer niederfällt und von den überſchüſſigen Eiſenfeilſpähnen leicht abgeſchlämmt werden kann. — Ich habe gefunden, daſs dieſe etwas complicirte Ausfällung ſich mit der gröſsten Leichtigkeit auf einmal bewirken läſst, wenn man 1 Th. kryſtalliſirten Kupfervitriol und 2¼ Th. gewöhnlichen Eiſenvitriol auflöſt, und von dieſer Auflöſung ſo lange in die Mutterlauge tropft, als noch ein weiſser Niederſchlag entſteht. Das Jodnatrium verwandelt ſich dadurch in ſchwefelſaures Natron, während ſich das Eiſenoxydulſalz in neutrales ſchwefelſaures Oxydſalz auf Koſten einer Portion

*) Journ. de Pharm. XIII. 421.

Kupferoxyds oxydirt, dessen Kupfer sich mit der Portion Jod vereinigt, die bei Soubeiran's Versuch erst bei Zusatz von metallischem Eisen ausgefällt wird. — Das niedergefallene Kupferjodür wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, und kann nun entweder mit Schwefelsäure und Braunstein zersetzt werden, wobei jedoch mit dem Jod zugleich Wasser übergeht, oder mit Braunstein allein, auf die Weise, daſs das Gemenge in einer passenden Retorte mit Vorlage, die gewechselt werden kann, erhitzt wird. Zuerst geht Wasser über; nachdem dieſs aufgehört hat, wechselt man die Vorlage und erhitzt dann das Gemenge bis zu vollem Weiſsglühen. Das Kupfer oxydirt sich dann auf Kosten des Braunsteins und das Jod sublimirt sich in trockner Gestalt in der Vorlage. Statt des Braunsteins kann man auch Eisenoxyd nehmen. In der Retorte bleibt eine Verbindung der beiden Metalloxyde zurück.

Anfangs hatte man angegeben, daſs das Chlorjod in dem Grade alle Eigenschaften vom Brom habe, daſs man wohl Ursache habe, das Brom für eine ähnliche Verbindung zu halten. Vogel*) fand bei einer näheren Untersuchung hierüber, daſs sie sich allerdings in der Farbe, im Geruch und Löslichkeit im Wasser einander sehr ähnlich sind, daſs aber z. B. eine geringe Menge von schweflichter Säure die Auflösung des Chlorjods schwarzbraun färbt und Jod ausfällt, dagegen aber die Farbe der Bromauflösung ohne allen Niederschlag gänzlich vernichtet. Auch die kaustischen Alkalien und alkalischen Erden schlagen, in geringer Menge zugesetzt, Jod aus dem Chlorjod nieder,

*) Kastner's Archiv. X. 119.

verändern aber das Brom auf keine andere Weise, als daſs es durch eine hinreichende Menge Alkali's die Farbe gänzlich verliert. Letzteres ist zwar auch mit dem Chlorjod der Fall, aber erst nachdem durch geringeren Zusatz Jod ausgeschieden war.

Jodschwefel.

Henry d. j. *) fand bei Versuchen mit dem Jodschwefel, daſs auſser der von Gay-Lussac entdeckten Verbindung, die aus 2 At. Jod und 1 At. Schwefel, SI^2, besteht, noch eine andere, weit bestimmter krystallinische entstehe, wenn man ein Atomgewicht von einem jeden zusammenschmilzt.

Fluor.

Schon vor mehreren Jahren hat Kuhlmann einige Versuche über die Zusammensetzung der Fluſssäure angestellt, die er nun bekannt gemacht hat **). Er leitete Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über fluſssauren Kalk, welcher in einer Röhre von Platin glühte. Er wurde dadurch nicht zersetzt und keine Spur von Fluſssäure entwickelt; als er aber den Dampf von wasserhaltiger Schwefelsäure über den glühenden Fluſsspath leitete, wurde er sehr leicht zersetzt. Das Resultat dieses Versuchs gehört natürlicherweise zu denjenigen, welche, bei der Frage über die Natur der Fluſssäure, für die Meinung sprechen, daſs die Fluſssäure eine Wasserstoffsäure sei, und welche jetzt die am allgemeinsten angenommene zu sein scheint.

Kohlenstoff. Zersetzung von Kohlenwasserstoff durch verminderten Druck.

Gordon ***) hat die sonderbare Erschei-

---

*) Journ. de Pharm. XIII. 404.

**) Bulletin univers. des Sciences. Scienc. math. Juill. 1827. pag. 70.

***) The quaterly Journal of Scienc. I. 204.

nung angegeben, daſs das zur Gasbeleuchtung angewandte Gas, wenn es aus einer feinen Oeffnung aus einem Gefäſse strömt, in welchem es mit einer Pression von 27 bis 30 Atmosphären zusammengedrückt ist, auf ein dagegen gehaltenes Papier einen schwarzen Ruſs absetzt, welcher keine reine Kohle, sondern eine fein zertheilte, pechartige Substanz ist, wie die, welche sich bei der trocknen Destillation bildet. Es ist nicht ausgemacht, ob sich diese Substanz aus dem Gase in Folge seiner Zersetzung absetzt, oder ob sie Rauch ist (denn sie ist im Ruſs enthalten), welcher sich in dem comprimirten und also schwereren Gase langsamer absetzt. Diese Erscheinung verdient auf jeden Fall eine nähere Untersuchung.

Jodkohlenstoff.

Im Jahresb. 1825 p. 84. erwähnte ich eines von Serullas entdeckten Körpers, den er aus Jod, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt glaubte, und von dem Taddei zu zeigen suchte, daſs er Jodkohlenstoff ohne Wasserstoff sei. Diese Substanz hatte eine um so gröſsere Aufmerksamkeit gewonnen, da Faraday eine ähnliche Verbindung mit anderen Eigenschaften, aber von ganz derselben Zusammensetzung, wie sie Serullas angab, entdeckt hatte. Dieſs ist nun durch einige Versuche von Mitscherlich *) in's Klare gebracht worden; derselbe hat bewiesen, daſs dieser Körper Jodkohlenstoff ist. Man erhält ihn durch Vermischen einer Auflösung von Natron- oder Kalihydrat in Alkohol mit einer Auflösung von Jod in Alkohol. Das Alkali wird durch den Wasserstoff des Alkohols reducirt und in Jodkalium oder Jodnatrium verwandelt, wäh-

*) Poggend. Annalen XI. 163.

Digitized by Google

rend sich der Kohlenstoff des Alkohols mit einem anderen Antheil Jod zu Jodkohlenstoff verbindet. Wird dieser Körper bei einer höheren Temperatur mit Kupfer, Eisen oder Quecksilber behandelt, so bekommt man ein Gemenge von einem Jodmetall mit Kohle, und es entwickelt sich kein Wasserstoffgas oder wasserstoffhaltiges Product. Wird er mit Quecksilberchlorür vermischt und destillirt, so geht die Flüssigkeit über, welche Serullas durch Behandlung dieser Substanz mit Chlorphosphor erhielt (Jahresb. 1826, p. 65.), und die also ebenfalls nur Jodkohlenstoff ist.

Bromkohlenstoff.

Serullas hat gefunden *), daſs wenn man in ein cylindrisches Glasgefäſs 2 Th. Brom bringt, und hierzu nach und nach 1 Th. krystallinischen Jodkohlenstoff fügt, sie sich mit heftiger Wärme-Entwickelung und Zischen zersetzen, indem sich Bromkohlenstoff und Bromjod bilden. Letzteres ist in Wasser löslich, und der Bromkohlenstoff kann vermittelst einer schwachen Kalilauge von überschüssigem Brom befreit werden. Er ist farblos, schwerer als Wasser, erstarrt bei +5° bis 6°, und wird hart und krystallinisch wie Campher. Er hat einen eigenthümlichen, durchdringenden, ätherartigen Geruch und süſsen Geschmack, welchen er auch dem Wasser, worin er etwas auflöslich ist, mittheilt. Er ist sehr flüchtig.

Serullas fand ferner, daſs Brom das ölbildende Gas condensirt, und damit ein süſsschmekkendes, ätherartiges Product bildet, welches dem vorhergehenden so ähnlich ist, daſs sie Serullas für identisch hält, was jedoch wahrscheinlich unrichtig ist.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XI. 163.

Digitized by Google

Chlorcyan.

Serullas hat eine Untersuchung über die Verbindung angestellt, die zuerst von Berthollet entdeckt, nachher von Gay-Lussac näher beschrieben, und anfangs oxydirte Blausäure, nachher Chlorcyansäure und zuletzt Chlorcyan genannt worden ist *). Die Darstellung derselben gibt Serullas folgendermaſsen an: In eine gröſsere, mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt man gepulvertes Cyanquecksilber, und zwar 1,5—1,6 Gramm auf 10 C.Zoll Gas, befeuchtet es mit Wasser zu einer breiigen Masse (denn in trockner Gestalt findet keine Einwirkung statt), und stellt das Ganze an einen dunkelen Ort, weil im Tageslichte andere Producte entstehen. Nach 10 bis 12 Stunden ist die Zersetzung vor sich gegangen, die Hälfte des Chlorgases hat sich mit dem Quecksilber vereinigt und die andere Hälfte mit Cyan. Die neue Verbindung ist gasförmig und nimmt den Raum des Chlorgases ein. Man kühlt nun die Flasche in einem Gemenge von 2 Th. Eis und 1 Th. Kochsalz ab, wodurch sich das Chlorcyangas auf die innere Seite des Glases in Krystallen condensirt. Um nun das anfangs zugesetzte Wasser zu fixiren, setzt man Chlorcalcium in kleinen Antheilen hinzu, verschlieſst dann die Flasche wieder und nimmt sie heraus, so daſs sich die Masse wieder erwärmt, wobei das Kalksalz das Gas trocknet, welches man, nach mehrtägiger Einwirkung, wieder zum Krystallisiren abkühlt; man gieſst dann abgekühltes Quecksilber in die Flasche und versieht diese mit einem Kork und einer Gasleitungsröhre. Hierauf erwärmt man die Flasche gelinde, wodurch das Chlorcyan wie-

*) A. a. O. XXXV. 291. 337.

der gasförmig wird und als Gas über Quecksilber aufgefangen werden kann. — Die Behandlung mit Chlorcalcium scheint vereinfacht werden zu können, wenn man, nach der ersten Condensation des Gases, abgekühltes Quecksilber eingieſst und das Gas dann durch eine Glasröhre leitet, die eine Strecke weit mit grob gestoſsenem Pulver von Chlorcalcium angefüllt ist.

Dieses Gas hat folgende Eigenschaften: Es ist farblos, hat einen unerträglichen, stechenden Geruch, reizt die Augen zu Thränen, und erregt an verwundeten Stellen der Haut Schmerzen. Bei —18° schieſst es in langen, durchsichtigen Nadeln an, und hat dann, nach dem geringen Geruch dieser Krystalle zu urtheilen, eine sehr geringe Tension. Bei —12°—15° schmelzen sie, und bei +20° kann ihr Gas vermittelst eines Drucks von 4 Atmosphären zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit comprimirt werden. Das Gas ist in Wasser auflöslich, welches sein 25faches Volum davon aufnimmt; Alkohol absorbirt dieses Gas fast augenblicklich und nimmt sein 100faches Volum davon auf; Aether dagegen nur 50 Volumen. Von Wasser wird es nicht zersetzt und durch Kochen läſst es sich aus dieser Auflösung austreiben, ein Umstand, der zur Isolirung des Gases anwendbar ist, und dessen sich auch schon Gay-Lussac bediente. Die Auflösung fällt nicht das salpetersaure Silber. Es wird von Salzbasen absorbirt und davon zersetzt, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach so, wie sich damit jeder seiner Bestandtheile für sich verhalten haben würde. Setzt man zu einer Auflösung von Chlorcyan zuerst ein Eisenoxydulsalz, darauf Kali und zuletzt eine Säure, so färbt sich die Flüssigkeit

Digitized by Google

grün. Es war diese Reaction, an welcher man schon gleich anfangs die damals so genannte oxydirte Blausäure erkannte. Man darf nicht mit dem Zusatz von Kali anfangen, weil sonst das Chlorcyan zersetzt wird. Das Jodcyan verhält sich ähnlich, aber bei diesem kann man das Alkali zuerst zusetzen. Nach der Analyse von Serullas besteht das Chlorcyan aus einem Atom von jedem Element, $CN + Cl$, was auf 100 Th. 57,29 Chlor und 42,71 Cyan macht. Die Auflösungen des Chlorcyans wirken auf Thiere wie Gifte.

Setzt man, bei der Bereitung des Chlorcyans, die Flasche, statt sie vor dem Tageslicht zu schützen, dem directen Sonnenlicht aus, so geht die Zersetzung schon in 2 bis 3 Stunden vor sich, besonders wenn man dem Cyanquecksilber etwas mehr Wasser, als oben angegeben wurde, zusetzt. Es bildet sich dann ein ölartiger Körper, der sich auf dem Gase condensirt, herabflieſst, und sich unter der Salzauflösung ansammelt; man sammelt ihn und wäscht ihn mit destillirtem Wasser. Dieses Oel ist gelb und riecht wie Chlorcyan; es ist in Wasser nicht auflöslich, ist giftig, aber weniger als Chlorcyan, gibt mit Eisensalzen kein Grün, wird von Alkohol aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt; aber das Gefällte ist nun nicht mehr dasselbe Oel, sondern bildet nun eine krystallinische, campherartige Substanz, die durch Zersetzung des Oels durch das Wasser entstanden ist. Dasselbe geschieht, wenn das Oel einige längere Zeit unter Wasser bleibt, wobei ein Gemenge von 3 Th. Stickgas und 1 Th. Kohlensäuregas weggeht, während sich dieselbe krystallinische Substanz, die von Wasser aus der

Digitized by Google

Alkohol-Auflösung gefällt wird, bildet. — Was dieses Oel eigentlich ist, läſst **Serullas** unentschieden. Seine Versuche zeigen, daſs es entweder betrachtet werden kann als Chlorcyan mit gröſserem Chlorgehalt, da es sich auch eben so gut bildet, wenn ein Gemenge von Chlorcyangas und Chlorgas in feuchtem Zustand dem Sonnenlichte ausgesetzt wird; oder als ein Gemenge von Chlorstickstoff mit Chlorkohlenstoff, letzterer aufgelöst in ersterem, wodurch dieser seine explodirende Eigenschaft verloren hat, gleich wie dieſs bei Vermischung von Schwefelkohlenstoff mit Chlorstickstoff der Fall ist. Die letztere Meinung hat **Serullas** als die wahrscheinlichere angenommen, obgleich die giftigen Eigenschaften des Oels einen Cyangehalt darin anzeigen könnten. Er hat gezeigt, daſs die zersetzende Wirkung des Wassers darin besteht, daſs ein Theil Chlorkohlenstoff Wasser zersetzt, Kohlensäuregas bildet, und so viel Wasserstoff entwickelt, daſs der Chlorstickstoff davon vollständig in Salzsäure und Stickgas verwandelt wird. Hierdurch entsteht das Stickgas und Kohlensäuregas. Ein Theil des auf diese Weise frei werdenden Chlorkohlenstoffs nimmt feste Form an; zugleich aber bildet sich eine flüssige, saure Verbindung von Chlorwasserstoff und Chlorkohlenstoff von scharfem und stechendem Geruch. Man erhält sie für sich, wenn man das Oel über ein Gemenge von Chlorcalcium und Marmorstückchen destillirt, wobei unter starker Gasentwicklung zuerst diese saure Flüssigkeit übergeht und hierauf krystallisirter Chlorkohlenstoff sich sublimirt. Wird erstere noch einmal destillirt, so läſst sie noch eine Portion krystallinischen Chlorkohlenstoff zurück. Diese Flüssigkeit

Digitized by Google

ist farblos, süſslich und im Wasser unauflöslich, welches zwar nach längerer Zeit etwas Salzsäure auszieht, während etwas Chlorkohlenstoff anschieſst; aber selbst durch Digestion mit Kali kann nicht der stechende Geruch und sein Gehalt an Chlorwasserstoff weggenommen werden. Auf Papier bewirkt es einen schnell verschwindenden Fettfleck. Serullas hat diese Substanz nicht so genau untersucht, als sie es zu verdienen scheint. Wird ihr Dampf über erhitztes Kupfer geleitet, so bildet sich Chlorkupfer, Kohle und Kohlenwasserstoffgas, welches letztere er von eingemengter Salzsäure herleitet. Sie scheint in der That eine noch unbekannt gewesene Verbindung von Chlorkohlenstoff mit Chlorwasserstoff zu sein, denn es ist nicht einzusehen, warum eine bloſse Einmengung von Chlorwasserstoffsäure nicht von dem Marmor, worüber die Substanz destillirt wurde, sollte absorbirt oder von Wasser ausgewaschen werden. Serullas dagegen scheint diese Substanz hauptsächlich als eine flüssige Verbindung von Chlor und Kohlenstoff zu betrachten.

Bei den zur Hervorbringung des Chlorcyans angestellten Versuchen, bekam Serullas noch einige andere, aber nur unvollständig ausgemittelte Resultate, die ich in der Kürze angeben will. *a*) Wird feuchtes Cyangas und Chlorgas (die trocknen Gase wirken nicht auf einander) dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich, auſser dem oben erwähnten gelben Oel, noch ein fester, harter, in Wasser unlöslicher Körper, der aromatisch riecht, sich in Alkohol und Aether auflöst, und weder Chlorkohlenstoff, noch einer der Chloräther ist. *b*) Leitet man im Dunkeln einen groſsen Ueberschuſs von feuchtem Chlorgas in

Cyanwasserstoffsäure, so wird diese zersetzt, es bildet sich Salmiak, Kohlenoxyd und Kohlensäure, aber zugleich entsteht ein in Wasser unlöslicher ſester Körper, der einen stechenden, unangenehmen Geruch hat, in Alkohol löslich ist, und der, nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser, nach dem Trocknen an der Luft Salzsäure entwickelt. Er ist von dem vorhererwähnten verschieden. Serullas will dieselben zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung machen.

Bromcyan. Eine dem Chlorcyan analoge Verbindung bildet auch das Brom. Dieses Bromcyan stellt Serullas *) auf folgende Weise dar: in eine kleine Retorte, deren Kugel man abwärts und in ein Gemenge von Salz und Eis, oder wenigstens in mit Eis gemengtes Wasser hält, werden zuerst 2 Th. Cyanquecksilber, und hierauf 1 Th. Brom gebracht. Beide wirken mit groſser Heftigkeit und Erwärmung auf einander, wodurch anfangs Brom verflüchtigt wird, welches aber bald wieder zurückflieſst. Es bildet sich hierbei Bromquecksilber und Bromcyan, welches letztere in dem Retortenhals höher herauf krystallisirt. Nachdem alle Einwirkung beendigt und die Farbe des Bromgases verschwunden ist, fügt man an die Retorte, nachdem man sie aus der Kältemischung genommen hat, eine Flasche, die stark abgekühlt wird, während man durch gelinde Wärme das Bromcyan aus der Retorte treibt. Es krystallisirt dann in der Flasche in farblosen, durchsichtigen Würfeln, und zuweilen auch in langen Nadeln. In seinen äuſseren Eigenschaften hat es mit dem Jodcyan groſse Aehnlichkeit, ist aber flüchtiger und

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 100.

Digitized by Google

von durchdringenderem Geruch. Bei +15° wird es gasförmig. Es ist sowohl in Wasser als Alkohol leichter als Jodcyan auflöslich. Nach Serullas wird es von Kali in, wie er es nennt, Hydrocyanate und Hydrojodate de potasse verwandelt, ohne daſs er angibt, was, nach seiner Ansicht, aus dem Sauerstoff des Wassers wird, oder aus dem des Kali's, wenn man diese Substanzen Cyankalium und Bromkalium nennt. Uebrigens bemerkt er, daſs das Bromcyan sehr giftig sei, und daſs die Versuche damit, wegen seiner Flüchtigkeit, ein beständiges Uebelbefinden bei ihm verursachten.

Neues Gas aus Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff.

Im Zusammenhang hiermit will ich eine Angabe über eine neue, aus Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Gasart anführen, die von Thomson entdeckt sein soll *). Sie wird erhalten, wenn Holzspiritus (die bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene alkoholähnliche Flüssigkeit. Jahresb. 1826. p. 258.) durch Salpetersäure und Salzsäure zersetzt wird. Es entweicht dabei ein Gasgemenge, welches, nach Thomson, aus 0,63 Stickstoffoxydgas, 0,08 Stickgas und 0,29 von dem neuen Gase besteht. Sein spec. Gewicht ist 4,1757, und es besteht aus 2 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 3 At. Chlor; Thomson nennt dasselbe *Sesquichloride of carbohydrogen*. Von dieser Entdeckung gilt dasselbe, was ich schon mehrmals von den Arbeiten dieses Chemikers sagte, daſs sie zuvor von Anderen geprüft werden muſs, bevor sie als richtig anzunehmen ist.

Säuren. Schwefelsäure, wasserfreie Schwefelsäure und Schwefel.

Ueber die schon längst bekannte Eigenschaft

*) Phil. Magaz. and Ann. of Phil. II. 152.

der wasserfreien Schwefelsäure, Schwefel aufzulösen und damit verschieden gefärbte Auflösungen zu bilden, ist eine nähere Untersuchung von Wach angestellt worden *). Nach seiner Bestimmung gibt 1 Th. Schwefel mit 10 Th. wasserfreier Schwefelsäure, bei Abhaltung der Luftfeuchtigkeit, blaue Säure, 1 Th. Schwefel mit 6,66 Th. Säure eine grüne, und 1 Th. Schwefel mit 5 Th. Säure eine klare, braune Auflösung, die keinen Schwefel mehr auflöst. Da der Schwefel in der blauen Auflösung noch einmal so viel Schwefelsäure als in der braunen aufnimmt, so sollte man vermuthen, daſs 1 Th. Schwefel auf 7,5 Th. Säure das richtige Verhältniſs für die grüne sei, aber Wach hat die Versuche nur mit 1:8 und 1:6,66 gemacht. Bei dem ersteren Verhältniſs war die Flüssigkeit beim Durchsehen blau, und bei auffallendem Licht blaugrün. Wenn diese Verhältnisse mit einiger Sicherheit bestimmt worden sind, so folgt daraus, daſs die braune Flüssigkeit aus $S + 2\ddot{S}$, und die blaue aus $S + 4\dddot{S}$ besteht. Die grüne ist entweder $S + 3\ddot{S}$, oder nur ein Gemenge der beiden anderen. Diese Auflösungen bleiben noch bei —18° flüssig. Als er sie in ähnliche gebogene Röhren einschloſs, wie sie Faraday bei seinen Gascondensationsversuchen gebrauchte, und sie allmählig bis zu +80° erhitzte, während der leere Theil der Röhre künstlich abgekühlt wurde, so zersetzten sie sich, und es bildeten sich in der blauen Flüssigkeit, die braun wurde, zwei Schichten, von denen die obere, gelbe, überdestillirte, und die nun braune Masse,

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XX. 1.

Digitized by Google

Masse, nebst etwas Schwefel zurücklieſs. Das Ueberdestillirte war eine Verbindung von schweflichter Säure mit wasserfreier Schwefelsäure, welche noch nicht bei —18° fest wurde. Als er eine Auflösung von 1 Th. Schwefel in 20 Th. Säure destillirte, erhielt er dasselbe Resultat, aber aus der condensirten schweflichten Säure schossen bei —18° schöne, blendend weiſse Krystalle von wasserfreier Schwefelsäure an. Bei der Destillation der braunen Säure, trennte sich die Masse ebenfalls in zwei Schichten, und es ging schweflichte Säure, ohne alle Einmengung von wasserfreier Schwefelsäure, über. — Den bei allen diesen Versuchen zurückgebliebenen, braunen Rückstand hat Wach nicht untersucht, er vermuthet aber, daſs er wasserhaltige braune Schwefelsäure sei, in welchem Fall seine wasserfreie Säure ziemlich unrein gewesen sein muſs, und das angeführte Atomverhältniſs nicht die geringste Zuverlässigkeit haben kann. — Auſserdem hat er das Verhalten des Jods zur Schwefelsäure untersucht, und, mit Bussy, gefunden, daſs die Säure Jod auflöst, wodurch sich eine braune, zähe Masse bildet, die mit mehr Schwefelsäure schön grün wird und eine krystallisirte Verbindung bildet, die bei +30° flüssig ist. Diese letztere Verbindung wurde von 1 Th. Jod und 10 Th. Säure erhalten. Zwischen der braunen und der grünen Verbindung besteht noch eine tief dunkelblaue. Wird die Jodauflösung destillirt, so entsteht keine schweflichte Säure, und die Säure läſst sich gröſstentheils vom Jod abdestilliren, worauf letzteres sublimirt.

Den Schmelzpunkt der wasserfreien Schwefelsäure betreffend, so hält ihn Wach für höher, als man früher annahm, und bestimmt ihn zu

Digitized by Google

+75°, während dagegen Bussy fand, daſs die flüssige Säure nicht mehr bei +25° erstarrte, sondern dazu bis +18° abgekühlt werden muſste.

Wasserhaltige Schwefelsäure mit Tellur und Selen.

Bei diesen Verbindungen eines einfachen Körpers mit einer Säure, entsteht immer die Frage, wie man eine solche Verbindung zu betrachten habe. Wach bemerkt, daſs der Schwefel in der braunen Auflösung zum Sauerstoff in demselben Verhältniſs, wie in der schweflichten Säure steht, und daſs man also zwei Verbindungen in demselben Verhältnisse, aber mit ganz verschiedenen Eigenschaften, habe. Zur Ausmittelung dieser Frage haben sehr interessante Versuche von Magnus beigetragen. Er fand nämlich, daſs das mit dem Schwefel so nahe verwandte Selen und Tellur mit ersterem die Eigenschaft gemein haben, von Schwefelsäure, und sogar schon von concentrirter wasserhaltiger, aufgelöst zu werden, und zwar Selen mit einer schön grünen, und Tellur mit einer schön carmoisinrothen Farbe, ohne daſs sich die Säure bei der Auflösung zersetzt, und aus dieser Auflösung werden sie durch Wasser in nicht oxydirtem Zustande wieder niedergeschlagen. Diese Auflösung dieser Basenbilder in Schwefelsäure ist in sofern merkwürdig, als wir früher nach den gemachten Erfahrungen annahmen, daſs sich einfache brennbare Körper nicht mit oxydirten verbinden konnten, wiewohl schon die Auflösung der Salzbilder in Wasser hiervon eine Ausnahme zu machen anfing. Diese lassen sich wahrscheinlich ebenfalls mit der Schwefelsäure vereinigen, wie wir es schon beim Jod gesehen haben. — Da das in diesen Fällen von der

*) Poggend. Annal. X. 491.

Digitized by Google

Schwefelsäure Aufgelöste von Wasser wieder unverändert gefällt wird, und da, nach dem längst bekannten Versuche von Schweigger, in einem Gefäſse, worin blaue oder braune, wasserfreie Schwefelsäure mit concentrirter wasserhaltiger zusammengestellt wird, die wasserfreie Säure von dem Schwefel gänzlich abdunstet und diesen wieder isolirt zurückläſst, während sich die wasserhaltige Säure wieder in rauchende umwandelt, so ist aus allen diesen Umständen zu ersehen, daſs die Verbindung der Säure mit dem Schwefel, Selen und Tellur zu derselben Klasse von Verbindungen gehört, welche wir Auflösung nennen, und die bestimmt in einer anderen Verbindungsweise besteht, als die sogenannte chemische Vereinigung ist; so wie es z. B. eine andere Verbindungsweise ist, wenn krystallisirtes Chlorcalcium und Schnee zu einer flüssigen Auflösung zusammenschmelzen, als wenn Chlorcalcium in wasserfreiem Zustand Krystallwasser aufnimmt.

Magnus hat gezeigt, daſs diese Auflösungen bei einer gewissen niedrigeren Temperatur unverändert aufbewahrt werden können, so lange zu der Säure keine Feuchtigkeit kommt, weil sich sonst, wie es mit der Verbindung der wasserfreien Säure mit Schwefel der Fall ist, schweflichte Säure entwickelte und das Aufgelöste sich oxydirt. Dasselbe geschieht bei Erhöhung der Temperatur. So lange keine Oxydation statt gefunden hat, wird durch Wasser das Tellur mit dunkelbrauner, und das Selen mit rother Farbe gefällt; hat sich ersteres zu oxydiren angefangen, so wird zugleich eine entsprechende Quantität Oxyd gefällt.

Salpetersäure, ihr Wassergehalt.

Bekanntlich entspricht der Wassergehalt der

Salpetersäure nicht, wie es mit wasserhaltigen Säuren gewöhnlich der Fall ist, den neutralen salpetersauren Salzen, sondern diese Säure braucht mehr Wasser. Phillips *) hat dieses dadurch zu bestimmen gesucht, daſs er Salpeter mit doppelt so viel Schwefelsäure, als zu seiner Zersetzung nöthig ist, destillirte, indem er sich vorstellte, daſs das Wasser, welches die Schwefelsäure mehr enthält, als die Salpetersäure bedurfte, bei einer gemäſsigten Hitze in dem zweifach schwefelsauren Kali bleiben werde. Auf diese Weise erhielt er eine wenig gefärbte Säure, deren Gewicht, von 70 Th. Salpeter und 70 Th. Schwefelsäure von 1,8442 spec. Gew., 46,13 Th. betrug, und die 1,5033 spec. Gewicht hatte. Das in der Retorte zurückgebliebene Salz wog 92,87 Th. und enthielt also noch Wasser; der Verlust von entwichenem Gas war 1 Th. Die erhaltene Säure wurde mit Wasser und einer abgewogenen Menge kohlensauren Kalks vermischt, und so nach der Menge von aufgelöstem kohlensauren Kalk ihr Gehalt an wasserfreier Säure berechnet. Auf diese Weise fand er 80,16 Th. Säure und 19,84 Th. Wasser, was vollkommen mit dem Verhältniſs übereinstimmt, daſs sich 2 At. Säure mit 3 At. Wasser verbunden haben, $=3\dot{H}+2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, und auch nahe mit dem übereinkommt, was Ure in den von ihm schon vor längerer Zeit herausgegebenen Tabellen über den Wassergehalt der Salpetersäure von verschiedenem spec. Gewicht gefunden und angegeben hat.

Reagens auf Salpetersäure.

Im Allgemeinen fehlen uns für die Salpetersäure ähnliche empfindliche Reagentien, wie wir

*) Phil. Mag. and Ann. of Ph. II. 429.

Digitized by Google

sie für die meisten übrigen Säuren haben. Die bekannte Art von Wollaston, die auf Salpetersäure zu untersuchende Probe mit Blattgold und Salzsäure zu vermischen, macht es zugleich möglich, aus der Menge des aufgelösten Goldes die der Salpetersäure zu bestimmen. Liebig *) hat eine andere Methode bekannt gemacht, welche zwar nicht diesen letzteren Umstand zuläſst, die aber übrigens sehr empfindlich ist; sie besteht darin, das man das zu prüfende Salz, im Fall es nicht schon aufgelöst ist, auflöst und mit Schwefelsäure vermischt, in welcher Indigo aufgelöst ist, worauf man das blaue Gemenge bis zum Kochen erhitzt; die Farbe des Indigo's wird dann durch die Salpetersäure sogleich zerstört und die Flüssigkeit wird gelb. $\frac{1}{240}$ Salpetersäure läſst sich auf diese Weise entdecken, und setzt man zugleich noch Kochsalz zu, so wird die Flüssigkeit von $\frac{1}{500}$ Salpetersäure gelb.

Bereitung der Blausäure.

Von Gautier **) ist eine wohlfeilere Methode, die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure zu bereiten, angegeben worden. Man glüht Cyaneisenkalium in einem verschlossenen Gefäſse bis zur Zerstörung des Cyaneisens, zerkleinert die Salzmasse, rührt sie mit ganz wenig Wasser zu einem Brei an, und vermischt sie in einem tubulirten Gefäſse nach und nach mit Salzsäure. Das Gas wird durch eine Röhre mit Chlorcalcium in eine künstlich abgekühlte Flasche geleitet, worin es sich condensirt.

Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure.

Im Verfolge seiner wichtigen Untersuchungen über den Phosphor und seine Verbindungen, hat

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XIX. 257.

**) Journal de Pharm. XIII. 17.

Digitized by Google

Rose die Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure bestimmt, die man, nach der früheren Analyse von Dulong, so zusammengesetzt glaubte, daſs darin der Phosphor halb so viel Sauerstoff, als in der phosphorichten Säure, aufnehme. Rose hat gezeigt, daſs die Versuche von Dulong zu einem unrichtigen Resultat geführt haben. Rose bestimmte die Zusammensetzung dieser Säure auf zwei verschiedene Arten; nachdem er nämlich ihre neutralen Salze von Kalk und Baryterde analysirt hatte, bestimmte er 1) die Zusammensetzung des Salzes, welches durch Oxydation der unterphosphorichten Säure vermittelst Salpetersäure, Abdampfen und Glühen erhalten wird. Hierdurch erhielt er zweifach phosphorsaure Kalkerde. 2) Bestimmte er die Zusammensetzung des Salzes, welches durch trockne Destillation des krystallisirten neutralen unterphosphorichtsauren Salzes, bei Ausschluſs der Luft, erhalten wird; hierdurch erhielt er neutrale phosphorsaure Kalkerde und selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas; und 3) bestimmte er, wie viel Quecksilberchlorür oder metallisches Gold bei Behandlung der Chloride dieser Metalle mit einer Auflösung einer bekannten Quantität des unterphosphorichtsauren Salzes erhalten wird. — Alle diese Untersuchungen leiteten zu dem gemeinschaftlichen Resultat, daſs die unterphosphorichte Säure aus 2 Atomen Phosphor und 1 At. Sauerstoff, $\dot{\mathrm{P}}$, zusammengesetzt ist, und daſs sie eine Quantität Basis sättigt, deren Sauerstoffgehalt mit dem der Säure gleich ist. Wird z. B. die unterphosphorichtsaure Kalkerde mit Krystallwasser, die nach der Formel $2\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\dot{\mathrm{P}}+3\dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt ist, durch trockne Destillation zersetzt, so wird

sie, indem sich das Wasser zersetzt und die Hälfte des Phosphors zur Phosphorsäure oxydirt, in $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ (neutralen phosphorsauren Kalk) und $\bar{\mathrm{P}}\mathrm{H}^3$ (selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas), welches als Gas entweicht, verwandelt.

Metalle. Fällung der Metalle durch andere Metalle.

Ueber die Fällungen der Metalle unter sich, sind von Fischer *) und Wetzlar **) Untersuchungen angestellt worden. Der erstere hat vorzüglich die Fällung mehrerer Metalle durch verschiedene andere fällende Metalle studirt, und die Fälle bemerkt, in welchen die Fällung mehr oder weniger leicht oder gar nicht geschieht. Unter den übrigen bemerkenswerthen Thatsachen ergab sich z. B., daſs aus einer Auflösung von Bleioxyd in Kali, durch Zinn metallisches Blei, und umgekehrt aus Zinnoxydkali durch Blei Zinn gefällt wird. Uran erhielt Fischer durch Zink und Cadmium in reducirtem Zustand gefällt. Eisen reducirt Nickel aus Chlornickel; Zink und Cadmium reduciren Kobalt aus Chlorkobalt, und in einem verschlossenen Gefäſse wird Eisen aus Eisenchlorür und schwefelsaurem Eisenoxydul durch Zink reducirt. (Hierbei erlaube ich mir zu bemerken, daſs F. F. Runge ***) gezeigt hat, daſs sich ein Zinkamalgam, welches man mit der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes übergieſst, und worauf man einen Salpeterkrystall wirft, sich mit einer schwarzen Haut von reducirtem Eisen bedeckt; dasselbe geschieht, wenn die Auflösung ein salpetersaures Salz oder selbst Salpetersäure ist, und man einen Krystall von einem Eisenoxydulsalz hineinlegt.

*) Poggend. Annal. VIII. 488. IX. 255. X. 603.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XIX. 470. XX. 88. 109.

***) Poggend. Annalen XIX. 479.

Digitized by Google

Ohne die Gegenwart der Salpetersäure in der Flüssigkeit glückt dieſs nicht, und Runge hält dieses Verhalten für eine Reaction auf Salpetersäure.)

Wetzlar hat seine Untersuchungen mehr von der theoretischen Seite genommen. Eisen war das reducirende, und Kupfer und Silber in verschiedenen Verbindungsverhältnissen die reducirenden Metalle. Wetzlar zieht aus seinen Versuchen den Schluſs, daſs sich diese Reductionen auf rein electrische Verhältnisse gründen, und leitet die sogenannten Anomalien von ungleichen Verhältnissen der Contacts - Electricität zwischen dem Metall und der Flüssigkeit, worin die Fällung geschehen soll, ab. Vieles von dem, was er anführt, ist sehr annehmbar, aber bei Untersuchungen höherer Art vermiſst man ungern solche Beweise für die Richtigkeit der theoretischen Schlüsse, die sich leicht ausführen lassen. Wenn man z. B. behauptet, daſs Eisen nicht das Silber aus neutralem salpetersauren Silberoxyd fällt, obgleich es das Kupfer aus salpetersaurem Kupfer fällt, aus dem Grunde, weil das electrische Verhalten des Eisens zu ersterem entgegengesetzt ist seinem Verhalten zu letzterem, so hätte dieser Schluſs vermittelst des electromagnetischen Multiplicators sehr leicht zur Gewiſsheit gebracht werden können. Vielleicht hätte dieser das Verhältniſs anders gezeigt. Das Verhalten des sich bildenden Salzes zum Wasser spielt in diesen Fällen eine Rolle, welche, wiewohl sie aller Wahrscheinlichkeit nach in sich selbst auf electrischen Beziehungen beruht, doch nicht mit der Contacts-Electricität zwischen dem Metall und der Flüssigkeit im Zusammenhang steht; so z. B. fällt

Digitized by Google

Blei das Kupfer aus essigsaurem Kupferoxyd, weil das essigsaure Kupferoxyd löslich ist, aber nicht aus schwefelsaurem Kupferoxyd, weil essigsaures Bleioxyd in Wasser löslich und schwefelsaures Bleioxyd unlöslich ist. Vielleicht ist dieſs die Ursache, weshalb, wie Wetzlar fand, Eisen nicht das Kupfer aus weinsaurem Kupferoxydkali fällt, da weinsaures Eisenoxydulkali in Wasser unlöslich ist. Ein vorzüglich interessantes Verhalten hat Wetzlar beim Eisen bemerkt, wenn es in eine sehr saure Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gelegt wird. Das Silber wird sogleich mit dunkler Farbe gefällt, wird dann eine hellere und metallglänzende Vegetation, und wenn dieſs sein Maximum erreicht hat, so wird das Silber wieder mit groſser Heftigkeit und Gasentwickelung in der Säure aufgelöst, und das Eisen bleibt blank zurück. Wird nun dieses Eisen in eine Auflösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd gelegt, so dauert es lange, oft mehrere Stunden, ehe es Kupfer reducirt; berührt man es aber in der Kupferauflösung mit einem anderen Stück Eisen, so überzieht es sich augenblicklich mit Kupfer. Dasselbe ist bei Berührung mit Zinn der Fall. Nach der Erklärung von Wetzlar hat hierbei das Eisen durch die Auflösung des Silbers einen veränderten electrischen Zustand bekommen, den es längere oder kürzere Zeit behält (wie wir es schon oben pag. 15. bei de la Rive's Versuch gesehen haben). Dieser Versuch ist ganz besonders interessant, und hätte durch den electromagnetischen Multiplicator bekräftigt werden sollen. Bei der Wiederholung desselben fand ich Wetzlar's Angabe bestätigt, ausgenommen den Umstand, daſs das Eisen die

Digitized by Google

Eigenschaft, Kupfer zu reduciren, verloren habe, denn bei mir überzog es sich beim Einlegen in eine Kupfervitriolauflösung augenblicklich mit Kupfer. Wurde das Eisen in der Silberauflösung gelassen und mehr Silber zugelegt, so löste sich eine Portion von diesem auf, ohne daſs das Eisen weiter angegriffen wurde.

Sowohl Wetzlar, als auch später Fischer, haben angegeben, daſs eine mit einer kleinen Menge salpetersauren Silberoxyds versetzte Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd nicht von metallischem Eisen gefällt werde. Diese Erscheinungen müssen indessen nur unter gewissen Umständen so ausfallen, denn bei einigen von mir angestellten Versuchen wurde das Kupfer auf das hineingestellte Eisen sogleich ausgefällt.

Superoxyd von Kalium und Baryum.

Phillips *) gibt an, daſs er bei der Bereitung von Sauerstoffgas, durch Schmelzen von Salpeter in einem Flintenlauf, eine Masse erhalten habe, die beim Aufgieſsen von Wasser sehr viel Sauerstoffgas mit Aufbrausen entwickelte, und die also Kaliumsuperoxyd wäre. Bei dieser Operation bildet sich gewöhnlich eine Verbindung von Stickstoffoxydul mit Kali, welche von Wasser ohne Zersetzung aufgelöst wird. Bei dem Versuche von Phillips muſs sich daher auch zuletzt diese Verbindung zersetzt und Stickgas entwickelt haben. Auch gibt Phillips an, daſs er zu Ende der Operation ein Gas erhalten habe, von dem ein brennendes Licht ausgelöscht wurde. — Quesneville d. j. **) hat eine ähnliche Bereitungsart des Baryumsuperoxyds angegeben, von der er be-

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 312.

**) Journ. de Chimie medic. III. 442.

Digitized by Google

hauptet, daſs man dadurch dieses Oxyd sowohl wohlfeiler als auch in gröſserer Menge darstellen könne. Diese Angabe ist jedoch ganz unrichtig, denn was Quesneville für Superoxyd hält, ist Stickstoffoxydul-Baryt, weshalb auch dasselbe weit mehr wiegt, als wenn es Superoxyd wäre. Leitet man über diese Substanz in glühendem Zustand Sauerstoffgas, so hat es ganz den Anschein, als wäre sie in Superoxyd verwandelt, weil das Gas nicht absorbirt zu werden scheint, sondern durch das andere Ende der Röhre entweicht und daselbst einen glimmenden Spahn entzündet; fängt man aber das Gas auf und untersucht es, so findet man bald, daſs es Stickstoffoxydulgas ist. Die Entwickelung desselben hört indessen weit eher auf, als die Erde so in Superoxyd umgewandelt ist, daſs das Sauerstoffgas unabsorbirt hindurchstreicht.

Reaction auf Kali.

Harkort hat die Bemerkung von Kirwan, daſs Nickeloxyd das Kaliglas blau und das Natronglas braun färbe, dazu benutzt, um dadurch vor'm Löthrohr das Kali in Salzen und Mineralien zu entdecken *), was ihm sehr gut glückte, indem sich dadurch sehr kleine Mengen von Kali entdecken lassen. Man schmilzt Nickeloxyd mit Borax zu einem braunen Glase zusammen, und löst darin die Substanz, worin man Kali vermuthet, auf. Das Blau ist von derselben Nüance, wie eine verdünnte Auflösung von Nickeloxyd in kaustischem Ammoniak.

Fällung der Talkerde.

Henry d. j. hat mehrere Versuche über die Ausfällung der Talkerde durch Kalkhydrat angestellt **). Das Resultat davon ist das gewöhn-

---

*) Poggend. Annal. IX. 81. XI. 333.

**) Journ. de Pharm. XIII. 1.

Digitized by Google

liche, daſs nämlich beim Auswaschen vom Talkerdehydrat viel aufgelöst wird, und man zu wenig Talkerde bekommt, deren Menge, bei seinen Versuchen mit schwefelsaurer Talkerde, von 27,7 bis 30,8 Th. von 100 Th. wasserfreiem Salz variirte, wobei also wenigstens $\frac{1}{10}$ von der Talkerde verloren ging. Es fehlt uns noch ein sicheres Fällungsmittel für die Talkerde, welches zugleich das völlige Auswaschen ohne Verlust zuläſst. Bekanntlich schlägt basisch phosphorsaures Ammoniak die Talkerde vollständig nieder, sobald das Fällungsmittel im Ueberschuſs zugesetzt wird, aber beim Auswaschen mit Wasser löst sich der Niederschlag wieder auf, sobald das Meiste der Salzauflösung durchgegangen ist.

Aluminium. Das metallische Radical der Thonerde, welches so viele Chemiker vergebens zu isoliren suchten, ist nun endlich von Wöhler dargestellt worden. Im Jahresb. 1827, pag. 118., führte ich an, daſs Oerstedt ein wasserfreies Chloraluminium entdeckt, und die Reduction desselben mit Kaliumamalgam versucht habe. Von Oerstedt dazu aufgefordert, hat Wöhler diese Untersuchung weiter ausgeführt. Bei den Versuchen desselben ergab es sich, daſs die, nach Behandlung des Chloraluminiums mit Kaliumamalgam und Abdestilliren des Quecksilbers, erhaltene Metallmasse aus Kalium bestand, das sich bei einer stärkeren Hitze, ohne Zurücklassung von Aluminium, verflüchtigte. Zur Abscheidung des Aluminiums zersetzte Wöhler das Chloraluminium *) durch Kalium. Er legte beide schichtweise und unge-

*) Weiter unten werde ich bei den Salzen auf diese Verbindung zurückkommen.

fähr zu gleichem Volum in einen kleinen Porzellantiegel übereinander, bedeckte ihn mit einem Deckel, und band diesen mit einem Stahldrath fest. Der Tiegel wurde dann langsam über der Flamme einer Spirituslampe erhitzt; sobald er bis zu einem gewissen Grade heiſs geworden war, wurde das Aluminium mit Heftigkeit und lebhafter Feuererscheinung reducirt, wobei der Tiegel von Innen aus völlig glühend wurde, und der Deckel ohne Befestigung abgeworfen sein würde. Wegen dieser Heftigkeit der Reduction lassen sich auch nicht wohl mehr als etwa zehn erbsengroſse Kaliumkugeln anwenden. Zur Erhaltung eines richtigen Resultats wird erfordert, daſs man keinen Ueberschuſs von Kalium anwendet, und daſs auch das Chloraluminium nicht in so groſsem Ueberschuſs vorhanden ist, daſs man im Augenblick der Reduction viel davon wegrauchen sieht. Der Versuch kann auch eben so gut in einem Platintiegel vorgenommen werden, nicht aber in Glas, weil es durch die plötzliche Wärmeentwickelung zerschmettert wird. In dem Tiegel findet man nun eine schwarzgraue, geschmolzene Masse, die aus einem Gemenge von Chlorkalium mit reducirtem Aluminium besteht. Wirft man nun den Tiegel mit dieser Masse in Wasser, so findet eine schwache Entwickelung von übelriechendem Wasserstoffgas statt, das Salz löst sich im Wasser auf, und das Aluminium bleibt als ein dunkelgraues Pulver zurück, welches im Sonnenlichte als aus lauter eisengrauen, glänzenden Metallflittern bestehend erscheint.

Nach dem Trocknen sieht das Aluminium wie pulverförmiges Platin aus; unter dem Polirstahl nimmt es leicht einen vollkommenen, zinn-

weiſsen Metallglanz an, und läſst sich zu glänzenden Flittern zusammendrücken. Bei einer Hitze, wobei Guſseisen in Fluſs kommt, schmilzt es nicht und backt nicht einmal zusammen. In diesem zertheilten Zustande leitet es nicht die Electricität, was jedoch nicht beweist, daſs es in dichterem Zustand ein Nichtleiter sei, da Eisen, welches durch Destillation von oxalsaurem Eisen erhalten war, ebenfalls nicht leitete. Wird das Aluminium in der Luft bis zum Glühen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit starkem Glanz zu weiſser und harter Thonerde; in die Lichtflamme gestreut, brennt es mit glänzenden Funken, wie Eisen in Sauerstoffgas. Auch in Sauerstoffgas muſs es, um sich zu entzünden, bis zum Glühen erhitzt werden, brennt aber dann mit einem Glanz, den das Auge kaum erträgt, und läſst eine halbgeschmolzene Thonerde zurück, die so hart wie Corund ist. Wird das Aluminium mit kohlehaltigem, d. h. undestillirtem, Kalium reducirt, so wird es kohlehaltig, und die beim Verbrennen desselben gebildete Erde umschlieſst Kohle, und ist dadurch grau oder schwarz gefärbt.

Von Wasser wird das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt, und Wasser läſst sich davon abdunsten, ohne daſs nachher die Metallflittern ihren Glanz verloren haben. Bei +100° oxydirt es sich darin langsam unter schwacher Gasentwickelung, was nach dem Erkalten noch einige Zeit fortdauert, aber bald wieder ganz aufhört. Auch wird es nicht bei gewöhnlicher Temperatur von concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure angegriffen, in den warmen Säuren aber löst es sich mit Heftigkeit auf, und eben so auch ziemlich lebhaft in den

Digitized by Google

verdünnten. Selbst von schwachen Auflösungen von kaustischen Alkalien, und sogar von kaustischem Ammoniak, wird das Aluminium sehr leicht und mit Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst, und das Ammoniak behält dabei so viel Thonerde aufgelöst, wie es sonst gewöhnlich nicht auflösen kann. Die Ursache, warum die früher versuchten Reductionen des Aluminiums nicht gelangen, liegt nach der Meinung von Wöhler darin, daſs dabei immer ein Ueberschuſs von Kalium vorhanden war, welches in Wasser seine Oxydation zu Thonerde bewirkte, was auch geschieht, wenn man auf eine gewisse Menge Chloraluminium zu viel Kalium nimmt.

Schwefel, mit Aluminium gemengt, läſst sich ohne Vereinigung davon abdestilliren, kommt aber glühendes Aluminium mit Schwefelgas in Berührung, so verbrennt es lebhaft zu Schwefelaluminium. Dieses bildet eine schwarze, zusammengesinterte Masse, die unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, sich in Wasser augenblicklich mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und in der Luft mit hepatischem Geruch zerfällt, indem sie die Feuchtigkeit derselben zersetzt. Auf der Zunge erregt es einen wärmenden und stechenden Geschmack nach Schwefelwasserstoff.

Wird Aluminium bis zum Glühen in Phosphorgas erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Phosphoraluminium; dieses ist schwarzgrau, wird unter dem Polirstahl metallisch, riecht in der Luft nach Phosphorwasserstoffgas und entwickelt in Wasser ein sich nicht von selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas.

Selenaluminium entsteht beim Zusammen-

Digitized by Google

schmelzen beider Körper unter Feuererscheinung. Es schmilzt nicht, ist schwarz, pulverförmig, und wird von Wasser mit Entwickelung von Selenwasserstoffgas zersetzt.

Das Telluraluminium bildet sich sehr leicht. Werden beide in Pulverform mit einander vermischt und erhitzt, so entsteht eine so heftige Feuerentwickelung, daſs die Masse explodirt; bei Anwendung des Tellurs in Stücken, geht die Vereinigung ruhiger vor sich. Die Verbindung ist schwarz, zusammengebacken, glänzend, spröde, und wird von Wasser mit groſser Heftigkeit und Entwickelung von Tellurwasserstoffgas zersetzt. Auf Papier gelegt, bildet sich um das Stückchen ein metallglänzender, ringförmiger Hauch, entstanden durch entwickeltes Tellurwasserstoffgas, welches sich mit der Feuchtigkeit der Luft zersetzt und auf das Papier ringsherum metallisches Tellur niederschlägt.

Mit Arsenik vereinigt sich das Aluminium beim Erhitzen mit schwacher Feuererscheinung; die Verbindung ist pulverförmig, dunkelgrau, und entwickelt beim Uebergieſsen mit Wasser nur langsam Arsenikwasserstoffgas, riecht aber doch schon in der Luft darnach. — Mit Antimon lieſs sich das Aluminium auch selbst bei starkem Glühen nicht verbinden.

Vermuthete höhere Oxydationsstufe des Aluminiums.

Hollunder *) hat die basisch salpetersaure Thonerde, die sich beim Kochen des concentrirten neutralen Salzes abscheidet, untersucht, und es wahrscheinlich zu machen gesucht, daſs sie eine höhere Oxydationsstufe der Thonerde enthalte; auch glaubt er, daſs die Thonerde nach dem

*) Kastner's Archiv XII. 424.

dem Glühen deshalb schwerer auflöslich werde, weil sie sich höher oxydire. Aber auch nicht ein einziger der von ihm angegebenen Versuche rechtfertigt auch nur im Entferntesten einen solchen Schluſs. Bei dem heutigen Stande der Chemie erwartet man mit Recht, daſs aus so unreifen Arbeiten keine Schlüsse gezogen werden. Wenn eine solche höhere Oxydationsstufe so leicht entsteht, so ist es wohl auch eben so leicht, durch die Reduction zu Thonerde zu zeigen, daſs sie wirklich mehr Sauerstoff als die Thonerde enthält, was aber Hollunder gar nicht einmal versucht hat.

Eisen. Stahlbildung.

Gautier *) hat eine interessante Methode angegeben, schon verarbeitete Gegenstände von weichem Eisen in Stahl zu verwandeln; sie besteht darin, daſs man den in Stahl zu verwandelnden Gegenstand in gepulverte Dreh- oder Bohrspähne von Guſseisen einpackt und damit in einem passenden Gefäſse der Glühhitze aussetzt. Die Stahlbildung geht sehr rasch, und bei einer Temperatur vor sich, die unter der zur Bildung des gewöhnlichen Brennstahl erforderlichen liegt.

Fischer in Schaffhausen hat aus nickelhaltigem Eisen, das er sehr rühmt, einen damascirten Stahl zu verfertigen angefangen. Er nennt ihn Meteorstahl **). Kastner hat zur Gewinnung eines solchen Meteorstahls folgende Vorschrift gegeben: Man schmilzt 24 Th. Zink, 4 Th. Nickel und 1 Th. Zink zusammen, und setzt 8 Unz. von dieser Masse zu 24 Pfd. Guſsstahl, mengt zugleich noch 6 Unz. fein gepulver-

*) Journ. de Pharm. XIII. 18.

**) Kastner's Archiv XI. 248.

ten Chromeisenstein, 1 Unz. Kohlenpulver, 2 Unz. ungelöschten Kalk und 2 Unz. Porzellanthon ein, und schmilzt dieſs Gemenge zusammen. Dieser Stahl wird nach der gewöhnlichen Behandlung stark damascirt.

Boreisen. Wenn man, nach einer Angabe von Lassaigne *), eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit Borax fällt, den ausgewaschenen Niederschlag trocknet, dann mit Wasser zu einem Cylinder formt, welcher, nach gelindem Trocknen, in einer Porzellanröhre bis zum Weiſsglühen erhitzt wird, während man so lange Wasserstoffgas darüber leitet, als sich noch Wasser bildet, so erhält man Boreisen von der Form des Cylinders, welches eine poröse Textur, silberweiſse Farbe, einige Geschmeidigkeit und glänzenden Bruch hat, nur wenig von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgelöst wird, mehr von den concentrirten Säuren, wobei sich etwas Bor absetzt, das bald alle weitere Einwirkung verhindert. Dieses Boreisen ist weniger magnetisch, als reines Eisen. Lassaigne fand es zusammengesetzt aus 77,43 Eisen und 22,57 Bor, was er zu gleichen Atomen von beiden Elementen berechnet. Diese Berechnung ist inzwischen unrichtig.

Wenn sich bei diesem Versuche der Borax und das Eisenoxydsalz geradeauf zersetzt haben, so enthält der Niederschlag 2 At. Eisen auf 3 At. Bor, und das daraus gebildete Boreisen muſs mehr als die Hälfte seines Gewichts Bor enthalten; ist dagegen eine solche Umsetzung vorgegangen, daſs der Niederschlag aus $\overset{...}{Fe}\overset{:::}{B}o$ bestan-

*) A. a. O. p. 272.

den hat, so muſs es nach der Reduction aus 71,37 Eisen und 28,63 Bor bestehen. Diese Abweichung würde sich durch die Annahme erklären lassen, daſs das von Lassaigne für rein angenommene Eisenoxyd noch Borsäure enthalten habe.

Ammoniak-Bildung bei Oxydation des Eisens.

Chevallier *) hat beobachtet, daſs sich Ammoniak erzeugt, wenn sich Eisen auf Kosten von Wasser und in Berührung mit Luft oxydirt; bringt man befeuchtete Eisenfeilspähne in eine Flasche, und hängt zugleich ein geröthetes Lackmuspapier hinein, so wird es nach 12 Stunden durch das gebildete Ammoniak völlig blau. Ich habe diesen Versuch wiederholt und bestätigt gefunden. Chevallier hat auſserdem in Beziehung hierauf eine Menge natürlicher Eisenoxyde untersucht, und hat gefunden, daſs immer beim Erhitzen derselben in einer reinen Glasröhre ein hineingebrachtes rothes Lackmuspapier gebläut wurde; und wenn sie als Pulver zuvor mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden, erhielt er dadurch Quantitäten von Salmiak, worin sich die Gegenwart des Ammoniaks bestimmt erkennen lieſs. Dieſs war auch mit künstlichem Eisenoxyd der Fall, z. B. solchem, das sich kurze Zeit zuvor durch Oxydation bei einer Feuersbrunst gebildet hatte. Auch dieſs habe ich wiederholt und mit Verwunderung gesehen, daſs es selbst bei so compactem Eisenoxyd, wie das sogenannte Spiegeleisen von Dannemora ist, eintrifft.

Blei. Dessen Oxyde.

Longchamp **) hat zu zeigen gesucht, daſs die Mennige nicht als ein besonderer Oxydations-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 109.

**) A. a. O. p. 105.

Digitized by Google

grad des Blei's anzusehen sei, sondern daſs sie aus einer Verbindung von 5 Atomen gelbem Bleioxyd und 1 Atom braunem Superoxyd bestehe, was er durch den Umstand zu bekräftigen glaubte, daſs er bei Behandlung der Mennige mit Salpetersäure nie mehr als 0,162 bis 0,166 vom Gewicht der Mennige Superoxyd erhalten habe. Diese Bestimmungen sind offenbar fehlerhaft, was theils davon kommt, daſs alle Mennige Bleioxyd, kohlensaures und kieselsaures Bleioxyd, letzteres oft in groſser Menge, eingemengt enthält. Wendet man ferner Salpetersäure an, so enthält diese nicht selten eine bedeutende Menge salpetrichter Säure, wenn auch die Flüssigkeit durch Verdünnung bis 1,24 ihre Farbe verloren hat, und diese salpetrichte Säure verwandelt sich dann auf Kosten des Superoxyds in Salpetersäure. Houtou-Labillardière hat nachher angegeben *), daſs man beim Einreiſsen eines, längere Zeit zum Mennigbrennen gebrauchten Ofens, orangerothe Krystalle gefunden habe, die H.-Labillardière für eine Varietät von Mennige hält, und worin er, bei einer auf ähnliche Weise angestellten Analyse, $\frac{1}{4}$ braunes Superoxyd und $\frac{3}{4}$ gelbes Oxyd fand. Er vermuthet, die gewöhnliche Mennige sei eine Verbindung von 1 Atom gelbem Oxyd und 1 At. braunem, die krystallisirte dagegen bestehe aus 3 vom ersteren und 1 vom letzteren. Wenn sich indessen Bleioxyd, ohne zu schmelzen oder seine Form zu verändern, in Mennige verwandelt, und die Mennige Sauerstoff verliert und zu Oxyd wird, ebenfalls ohne ihre Form zu verändern, so beweist die krystallisirte Verbindung von Houtou-

*) A. a. O. XXXV. 96.

Digitized by Google

Labillardière gewiſs noch nichts hinsichtlich der Zusammensetzungsart der Mennige.

Kupfer, dessen Entdeckung vor'm Löthrohr.

Wiewohl die Mittel, die wir zur Erkennung der Gegenwart des Kupfers bei Versuchen vor'm Löthrohr haben, gewiſs alle andere übertreffen, so haben wir doch noch eine neue Reactionsprobe erhalten, die zuweilen bequem angewendet werden kann. v. Kobell gibt die Vorschrift, die zu untersuchende Probe mit Salzsäure zu durchfeuchten, und sie dann der Löthrohrflamme auszusetzen, wo sich dann sogleich die dem Chlorkupfer eigenthümliche blaue Färbung der Flamme zeigt. Man kann auch die Probe zuerst mit Phosphorsalz und dann mit etwas Kochsalz zusammenschmelzen. Letztere Art hat indessen das gegen sich, daſs wenn man nicht sogleich an der Farbe des Flusses in der innern oder äuſseren Flamme das Kupfer entdeckt, der Gehalt daran zu geringe ist, als daſs er durch Zusatz von Kochsalz zu entdecken ist.

Goldpurpur.

Die Natur des sogenannten Goldpurpurs ist bis jetzt noch nicht richtig ausgemittelt. Seine Zusammensetzungs-Proportionen sind so, wie wenn er eine Verbindung von metallischem Gold mit Zinnoxydhydrat wäre; aber eine solche Zusammensetzung hat nichts Analoges unter anderen bekannten Verbindungen, und wird der Goldpurpur mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst er sich darin mit klarer, dunkel purpurrother Farbe auf. Man wollte daraus vermuthen, daſs das Gold darin wirklich oxydirt enthalten sei, und zwar vielleicht in Gestalt des noch unbekannten Oxydationsgrades, der offenbar zwischen dem Oxyd und dem Oxydul fehlt, und welches dann in dem Purpur sowohl mit Zinnoxyd als

Zinnoxydul und Wasser verbunden wäre. Wird die Masse geglüht, so wird das Gold metallisch und vom Zinnoxydul reducirt. — Es ist indessen nicht möglich gewesen, einige eigentliche Beweise für die Vertheilung des Sauerstoffs zwischen den Metallen aufzufinden. Marcadieu *), welcher fand, daſs bei der Auflösung von goldhaltigem, cupellirtem Silber ein wenig Purpur unaufgelöst blieb, versuchte diesen Wink zur Ausmittelung des richtigen Verhältnisses zu benutzen, und schmolz deshalb sowohl Gold mit Zinn, als Gold mit Zinn und Zink zusammen, welche Gemische er zuerst mit Salzsäure zu behandeln versuchte; da er aber dadurch keinen Purpur bekam, so wandte er Salpetersäure an, und bekam von der Zinklegirung einen Purpur von vorzüglicher Schönheit. Da die Salpetersäure das Gold nicht oxydirt, so hält Marçadieu die Frage für entschieden, daſs nämlich der Purpur aus Zinnoxyd und metallischem Gold bestehe. Aber dieses Argument beweist nichts. Salpetersäure oxydirt nicht das Platin, aber sie löst eine gewisse Legirung von diesem Metall mit Silber auf; aus dem Verhalten eines Metalles für sich, kann man demnach nicht auf sein Verhalten schlieſsen, wenn es mit anderen Stoffen, zu denen es groſse Verwandtschaft hat, gemischt ist.

Tellur. Magnus *) hat den Anfang einer Arbeit über das Tellur bekannt gemacht, eines Metalles, welches wegen seiner Seltenheit noch wenig untersucht ist, welches aber, wegen seiner Eigen-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 147.

**) De Tellurio. Diss. inaug. auct. H. Gust. Magnus. Berolini 1827.

Digitized by Google

schaft, zugleich Basenbilder, zugleich electronegatives und electropositives Metall zu sein, in wissenschaftlicher Hinsicht gewiſs eines der interessantesten ist. Magnus hat gezeigt, daſs wenn das Tellur, wie es oft der Fall ist, Gold enthält, die von mir im Jahresb. 1827. p. 146. angegebene Reinigungsmethode dasselbe nicht vom Golde befreit. Sie ist daher von Magnus so abgeändert worden, daſs das in wasserstoffschwefligem Schwefelammonium aufgelöst gewesene und wieder gefällte Tellur vorsichtig mit Salpeter verbrannt wird, wodurch schwefelsaures und tellursaures Kali, nebst kleinen Quantitäten von arseniksaurem und selensaurem Kali, entstehen. Durch Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser werden die letzteren Kalisalze nebst etwas tellursaurem Kali aufgelöst. Der gröſste Theil des letzteren bleibt als ein weiſses Pulver ungelöst zurück, und ist weder in Wasser noch in Säuren im Kochen auflösbar. Es ist saures tellursaures Kali. Es wird mit kohlensaurem Kali geschmolzen, und wird nun, mit Hinterlassung des eingemengten Goldes, auflöslich. Aus dieser Auflösung wird das Tellur durch schweflichte Säure gefällt, und so rein erhalten. Aus dem Gemenge von salpetersaurem, tellursaurem etc. Kali, welche in der nach Verpuffung des Schwefeltellurs aufgelösten Masse enthalten sind, wird das Tellur, nachdem sie schwach sauer gemacht ist, durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Selen bleibt dabei in der Auflösung, aber das Arsenik fällt mit dem Tellur nieder, und kann dann aus dem noch nassen Niederschlag vermittelst etwas verdünntem kaustischen Ammoniak ausgezogen werden.

Das specifische Gewicht des gereinigten Tel-

Digitized by Google

lurs ſand Magnus =6,1379; auch ſand er, daſs er bei höherer Temperatur einen eigenen, dem vom Selen verschiedenen Geruch gäbe. Es leitet die Electricität schlechter als alle übrigen Metalle, und steht im Leitungsvermögen weit hinter Antimon und Wismuth; aber es leitet doch besser, als Braunstein und Schwefelkies. — Nach den Angaben von Ritter und Davy hat man angenommen, das Tellur könne sich mit Wasserstoff zu einem festen, braunen Körper, der weniger Wasserstoff als das Tellurwasserstoffgas enthalte, verbinden. Durch Versuche hat es Magnus auſser allem Zweifel gesetzt, daſs diese braune Substanz nichts anderes, als metallisches Tellur, ist, welches durch Einwirkung von Sauerstoff vom Wasserstoff geschieden und in einem sehr fein zertheilten Zustande gefällt worden ist, gleichwie dieſs auch mit Schwefel und Selen der Fall ist, und wie man es auch mit groſser Wahrscheinlichkeit vom Arsenik vermuthen kann.

Chrom. Untersuchung von Thomson.

Ueber das Chrom sind Versuche von Thomson *) angestellt worden, worüber jedoch nur erst eine kurze Notiz bekannt geworden ist, die bei Lesung der Arbeit in der Royal Society in London aufgenommen wurde. Die Arbeiten dieses Chemikers zeichnen sich immer auf eigene Art durch die Unzuverlässigkeit der Resultate und Schiefheit der Ansichten aus, und eben dieſs ist auch mit den hier erwähnten Angaben der Fall. Er hat eine neue Verbindung von Chlor mit Chromsäure entdeckt; es ist nämlich dieselbe Verbindung, deren schon im Jahresbericht 1827, p. 131., und 1828, p. 160., erwähnt worden ist,

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 452.

und die schon zwei Jahre vor Thomson's Arbeit bekannt und beschrieben war. Diese Verbindung besteht nach seiner Analyse aus 1 Atom Chlor und 1 Atom Chromsäure. Das Chromoxyd findet er aus 1 At. Chrom und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt, und in Procent aus 80 Metall und 20 Sauerstoff. — Man muſs sich gewiſs sehr über die Gleichgültigkeit dieses Chemikers, sich so oft zurechtweisen zu lassen, und über das fortwährende Selbstvertrauen verwundern, womit er fehlerhafte analytische Untersuchungen bekannt macht, selbst wenn die früheren, von vielen Seiten bestätigten Arbeiten Anderer ihn an eine genauere Prüfung der eigenen Resultate erinnern sollten. Im Falle etwas in Thomson's Arbeit über das Chrom der Bekanntmachung werth sein sollte, werde ich es anführen, sobald die ausführlichere Abhandlung bekannt geworden ist.

Braunes Chromoxyd.

Es ist angenommen, daſs die, nach Verdunstung und gelindem Erhitzen von salpetersaurem Chromoxydul zurückbleibende braune Substanz, eine eigene Oxydationsstufe des Chroms sei, zumal da zwischen dem Oxydul und der Säure wenigstens eine Verbindungsstufe, nämlich die mit 2 Atomen Sauerstoff, offenbar fehlt. Maus *) hat zu zeigen versucht, daſs dieser braune Körper keine eigene Oxydationsstufe, sondern, analog den blauen Verbindungen von Wolfram und Molybdän, eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd sei. Zur Stütze dieser Ansicht hat er gezeigt, daſs man diese braune Verbindung durch Fällung von neutralem chromsauren Kali mit einer Auflösung von Chromchlorür erhalte,

*) Poggend. Annalen IX. 127.

Digitized by Google

und daſs sie sich, nach dem Auswaschen, bei der Behandlung mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, in chromsaures Bleioxyd und essigsaures Chromoxydul verwandele, wozu jedoch ein Zusatz von freier Essigsäure nöthig sei, damit der Niederschlag nicht durch basisch essigsaures Chromoxydul grün werde. Ferner fand Maus, daſs die braune Verbindung nach anhaltendem Auswaschen mit Wasser zuletzt nur Chromoxydulhydrat zurücklasse. Auch fand er, daſs sich letzteres in Chromsäure auflösen lasse, und man dadurch eine in Wasser lösliche braune Verbindung erhalte, die sich zur Trockne abdampfen läſst, ohne dabei aber krystallinisch zu werden, und die wieder sowohl in Wasser als Alkohol auflöslich ist. Diese lösliche Verbindung hat Maus analysirt, und sie aus 27,79 Chromoxydul und 72,21 Chromsäure zusammengesetzt gefunden, so daſs also darin die Säure 4 mal den Sauerstoff des Oxyduls enthält, $=\dddot{\overline{C}}h+4\dddot{C}h$, d. h. sie besteht aus 6 Atom. Chrom und 15 Atom. Sauerstoff. Die Zusammensetzung der gefällten Verbindung ist von Maus nicht untersucht worden, dagegen hat er gezeigt, daſs das mit dem Chromoxydul isomorphe Eisenoxyd in Chromsäure auflöslich ist, und damit ein Salz gibt, welches der eben erwähnten löslichen Verbindung sehr ähnlich ist. Bei der Analyse dieses löslichen Eisensalzes fand er es aus 25,06 Th. Eisenoxyd und 74,94 Th. Chromsäure zusammengesetzt; nach $\dddot{\overline{F}}e\,\dddot{C}h^4$ würde sie 26,5 Eisenoxyd und 73,5 Chromsäure enthalten. Aus diesen Versuchen zieht er den Schluſs, daſs es keine selbständige Oxydationsstufe gebe, die braunes Chromoxyd genannt werden könne, sondern daſs dieses eine Verbindung vom Oxydul

mit der Säure sei, zwischen welchen beiden es mehrere Verbindungen gebe. Die Untersuchung von Maus scheint mit Zuverlässigkeit und Ueberlegung ausgeführt zu sein; dessen ungeachtet wäre es möglich, daſs die von ihm angeführten Verhältnisse nicht zu dem von ihm vermutheten Resultat, daſs kein braunes Chromoxyd existire, geführt hätten. Diese Frage dreht sich um einen wichtigen und delicaten theoretischen Punkt. Wir haben Ursache zu vermuthen, daſs sich die Atome der einfachen Körper in gleich vielen Verhältnissen mit einander verbinden, so daſs sich also die Oxydationsstufen von einem brennbaren Körper bei dem anderen wiederfinden. Wir haben sie bei weitem nicht bei allen wiedergefunden, aber die Erfahrung wird allmählig die Lücken ausfüllen. Die Chromsäure ist, nach den Versuchen von Mitscherlich, mit der Schwefelsäure isomorph, und enthält also eine gleich groſse Anzahl von Atomen, wie diese, wir kennen aber beim Chrom noch keine Verbindungsstufen, welche der unterschweflichten, der schweflichten und der Unterschwefel-Säure entsprechen, gleich wie wir beim Schwefel noch keine dem Chromoxydul proportionale gefunden haben. Ich bin überzeugt, daſs sie einmal entdeckt werden, und es wäre möglich, daſs die beim Chrom fehlenden Verbindungsgrade bei diesen Versuchen von Maus dargestellt worden sind. Wenn chromsaures Kali von Chromchlorür gefällt wird, so geschieht die Zersetzung nicht geradeauf (Maus hat darüber nichts angeführt), die Flüssigkeit trübt sich beim ersten Zusammenmischen, und wird dunkelgelb, aber bald ändert sich die Farbe in braun um, und es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab.

Digitized by Google

Ein Ueberschuſs von einem der Salze schlägt aus der braunen Auflösung nichts nieder und verändert sie auch sonst nicht; hier bildet sich also keine den chromsauren Salzen proportionale Verbindung zwischen der Säure und dem Oxyd, sondern eine lösliche und eine unlösliche Verbindung. Die lösliche ist von Maus analysirt worden, sie besteht, wie wir gesehen haben, aus 6 At. Chrom und 15 At. Sauerstoff, d. h. aus 2 At. Chrom und 5 At. Sauerstoff, ihre Zusammensetzung ist also der der Unterschwefelsäure proportional. Natürlicherweise kann man in der niedergeschlagenen eine Verbindung von 1 At. Chrom und 2 At. Sauerstoff vermuthen, und es bildet sich also in dem Falle, wenn sich chromsaures Kali mit Chromchlorür zersetzt, auf 2 At. $\dddot{Ch}$, 7 At. $\ddot{Ch}$. Daſs sich diese Verbindungen so leicht in Chromsäure und Chromoxydul zersetzen, beweist eben so wenig, daſs sie nicht für bestimmte Oxydationsstufen angesehen werden können, als der Umstand, daſs die unterschweflichte Säure durch Wasser in schweflichte Säure und Wasser zersetzt, oder daſs concentrirte salpetrichte Säure durch Verdünnung oder durch Sättigung mit einer Basis in Salpetersäure und Stickstoffoxyd umgewandelt wird, für einen Beweis genommen werden kann, daſs salpetrichte Säure und unterschweflichte Säure nicht bestimmte Oxydationsstufen des Stickstoffs und Schwefels seien.

Es ist möglich, daſs diese braunen Verbindungen von Chrom mit Sauerstoff sich sogar, wie Säuren, mit Basen verbinden können, wiewohl die Bildung dieser Verbindungen Umwege zu erfordern scheinen, auf die man noch nicht gekom-

Digitized by Google

men ist. Liebig *) hat gefunden, daſs Chromoxydulhydrat, wenn es bei Zutritt der Luft mit kaustischem Ammoniak digerirt wird, mit colombinrother Farbe sich auflöst, während Sauerstoff aufgesogen wird, obgleich nachher die Auflösung keine Chromsäure enthält.

Chromoxydul.

Nach Wöhler kann man das Chromoxydul aus dem im Handel vorkommenden chromsauren Kali leicht auf die Weise bereiten, daſs man dieses mit ungefähr gleichviel Salmiak, oder im Falle es saures Salz ist, zugleich noch mit ungefähr gleichen Theilen kohlensaurem Kali oder Natron vermischt, die Masse in einem bedeckten Tiegel glüht, bis aller überschüssige Salmiak verdampft ist, und darauf mit Wasser übergieſst, welches das Chlorkalium auflöst, und das Chromoxydul zurückläſst.

Chromsäure.

Maus hat eine Bereitungsart der Chromsäure angegeben, die leichter ist, als die durch Zersetzung des der Säure proportionalen Chromsuperfluorids **). Sie ist dieselbe, welche von Wheeler zur Bereitung der Chlorsäure angewendet worden ist; sie besteht darin, daſs man zu einer Auflösung von chromsaurem Kali so lange Kieselfluorwasserstoffsäure setzt, als sich noch Fluorkieselkalium niederschlägt, worauf man die Flüssigkeit in einem Platingefäſse zur Trockne verdunstet und die zurückbleibende Chromsäure nachher wieder in sehr wenigem Wasser auflöst, wodurch das noch eingemengte Fluorkieselkalium ungelöst zurückbleibt. Nach Maus soll man die

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 374.

**) Poggend. Annalen XI. 83.

Digitized by Google

concentrirte Auflöſung dieſer Säure nicht durch Papier filtriren, weil es davon geſchwärzt und corrodirt wird, und die Säure ſich in die oben erwähnte braune, lösliche Verbindung verwandelt, in welchem Verhalten dieſe Säure mit der Schwefelſäure und der durch organiſche Stoffe bewirkten Umwandelung derſelben in Unterſchwefelſäure Aehnlichkeit hat.

Arsenik. Fiſcher hat einige Beiträge zur Geſchichte des Arſeniks geliefert *), worin er unter anderen Folgendes anführt: „daſs der knoblauchartige Geruch nur dem metalliſchen Arſenik und nicht dem oxydirten angehöre, habe ich ſchon in einer kleinen Schrift: *de modis arsenici detegendi*, und aus dieſer in Schweiggers Journal für Chemie und Phyſik VI. 96. angegeben, eben ſo auch die Umſtände, *unter welchen auch das oxydirte Arſenik dieſen Geruch geben kann*, indem es nämlich zuerſt reducirt wird, was nicht bloſs durch Glühen auf Kohle, ſondern auch mit leicht oxydirbaren Metallen, z. B. Zink und Eiſen, geſchehen kann.“ Man würde gewiſs dem Verfaſſer dieſer hiſtoriſchen Angaben Unrecht thun, wenn man ſie ſo erklären wollte, daſs er damit gemeint habe, die Chemiker hätten nicht vor ſeiner Abhandlung von 1811 gewuſst, daſs das Gas von metalliſchem Arſenik knoblauchartig riecht, daſs dagegen die Dämpfe von arſenichter Säure dieſen Geruch nicht haben, wenn dieſe nicht in dem Augenblick, wo ſie ſich verflüchtigt, reducirt wird, denn nach einer ſpäter gewonnenen beſſeren Einſicht hat nun Fiſcher ſeine im Jahre 1811 bekannt gemachte Meinung ſo abgeändert, daſs es wahr-

*) Kastner's Archiv XI. 224.

Digitized by Google

scheinlich weder das metallische Arsenik, noch die arsenichte Säure sei, welche rieche, sondern daſs dieser Geruch einer, entweder zwischen der arsenichten Säure und dem Suboxyd, oder zwischen ersterer und dem Metall liegenden Oxydationsstufe zukomme. Vielleicht wird er künftig die, ohne Zweifel wohl erwogenen Umstände, worauf diese Angabe gegründet ist, mittheilen. Derselbe hat ferner gefunden, daſs mit Wismuth oder mit Platin legirtes Arsenik, vor dem Löthrohr auf einer Kohle angezündet, zu brennen fortfahre, so lange als noch Metall unoxydirt sei, daſs dieſs aber nicht geschehe, wenn das Arsenik mit Gold oder Silber versetzt ist. Diese Metalle werden dem Arsenik beigemischt, wenn es einige Zeit in ihrer Auflösung gelegen hat, wobei es etwas von jenen auf sich niederschlägt. Fischer hat ferner seine, schon im Jahresb. 1825., p. 106. angeführten, Untersuchungen über die Löslichkeit der arsenichten Säure in Wasser fortgesetzt, und hält es durch dieselben für ausgemacht, daſs die arsenichte Säure niemals vollständig in kaltem Wasser aufgelöst werde, und daſs das Lösungsvermögen des Wassers in einem gewissen Verhältnisse abnehme, in dem Grade, als sich seine Menge relativ zu der der arsenichten Säure vermehrt; wird z. B. 1 Th. weiſses Arsenik mit 80 Th. Wassers behandelt, so enthält die Auflösung $\frac{1}{90}$, mit 160 Th. $\frac{1}{180}$, mit 240 Th. $\frac{1}{280}$, und mit 1000 Th. $\frac{1}{1200}$ etc. Eben so verhält es sich zu Alkohol. — Er hat ferner gefunden, daſs arsenichte Säure, mit kaustischem Ammoniak übergossen, ein sich auflösendes basisches Salz und ein ungelöst bleibendes saures, krystallinisches, zähes (?) bilde. Letzteres reagirt auf Pflanzen-

Digitized by Google

farben alkalisch, röthet aber das Lackmuspapier, riecht nach Ammoniak und ist in Wasser löslich. Er schlieſst hieraus, daſs die arsenichte Säure keine neutrale, sondern entweder basische oder saure Salze bilde. Dieſs ist gewiſs auch mit der Arseniksäure und Phosphorsäure der Fall, wenn man durch die Reaction auf Pflanzenfarben den Begriff von basisch oder neutral bestimmen will; aber obgleich das phosphorsaure und arseniksaure Natron, worin der Sauerstoff der Base sich zu den der Säure =2:5 verhält, alkalisch reagiren, so betrachten wir sie doch als neutrale Salze.

Arsenikprobe bei medico-legalen Untersuch.

Payen *) hat eine sehr anwendbare und scharfe Probe auf weiſses Arsenik beschrieben. Es sollte eine äuſserst geringe Menge untersucht werden. Sie wurde mit einer zugeschmolzenen, feuchten Glasröhre aufgenommen, die über kochendheiſses Wasser gehalten wurde, bis daſs sich daran so viel Wasser condensirt hatte, daſs sich ein Tropfen bilden konnte. Dieser wurde auf einen Streifen von Papier abgesetzt, und, nachdem die Auflösung darin durch gelindes Erwärmen concentrirt worden war, wurde er über eine Flasche gehalten, worin sich Schwefelwasserstoffgas entwickelte; hierdurch wurde der Flecken gelb; als er nun dem Dampf von kaustischem Ammoniak ausgesetzt wurde, verschwand er wieder, kam aber nach der Verdunstung des Ammoniaks wieder zum Vorschein.

Als Erkennungsmittel des weiſsen Arseniks gibt Turner **) folgendes an: Nachdem man, nach

*) Journ. de Ch. med. III. 124.

**) Kastner's Archiv. XI. 397.

nach der Methode von Christison, Schwefelarsenik durch schwarzen Fluſs reducirt, und, wie wöhnlich, nur Spuren von regulinischem Metall, aus den im Jahresb. 1826., p. 116., entwickelten Gründen, erhalten hat, soll man das zugeschmolzene Ende der 3 Z. langen und $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Z. weiten Röhre abschneiden, und das Arsenik, vermittelst der Flamme einer Spirituslampe, in der Röhre so lange hin und her jagen, bis es sich oxydirt hat, worauf man, unter dem Microscop, die arsénichte Säure leicht an ihrer octaëdrischen Form erkennen kann.

Bei medicolegalen Proben auf Arsenik ist bekanntlich die Ausfällung durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Flüssigkeit, die leichteste Art, das Arsenik von den thierischen Materien abzuscheiden. Eine Methode, um aus dem so erhaltenen Schwefelarsenik das Arsenik zu reduciren, habe ich im Jahresb. 1826., p. 118., angegeben; da aber diese Methode mit verschiedenen Umständlichkeiten verknüpft ist, so führte ich im Jahresb. 1827., p. 124., noch eine andere weit einfachere an, die darin besteht, daſs man das Schwefelarsenik durch einen feinen, glühenden Eisendrath, über den man dasselbe in Dampfform treibt, reducirt. Dieser Versuch hat jedoch den Fehler, daſs es von höchst unbedeutenden Umständen abhängt, ob das Arsenik abgeschieden wird, oder ob es mit dem Schwefeleisen in Verbindung bleibt, und diese Umstände hat man nicht in seiner Gewalt, so daſs die Probe sehr oft miſsglückt, und das ganze Schwefelarsenik vom Eisen absorbirt wird. Man kann dann zwar immer die Gegenwart des Arseniks dadurch entdekken, daſs man den Eisendrath herausnimmt, und

in der offnen Luft erhitzt, wobei man den Arsenikgeruch erkennt; aber dieſs kann doch unsicher sein. Ich habe deshalb auf vielfache Weise versucht, das Arsenik aus dem Schwefelarsenik sicherer, unmittelbar und ohne Verlust zu reduciren, und es ist mir dieſs endlich folgendermaſsen geglückt: Man knetet das Schwefelarsenik, wie gewöhnlich bei den Löthrohrproben, mit überschüssigem kohlensauren Natron und etwas Wasser zusammen, und legt es in eine an dem einen Ende zur Dicke einer Stricknadel ausgezogenen, und an beiden Enden offenen Glasröhre. Da es schwer ist, dasselbe auf die richtige Stelle in der Röhre zu legen, so streicht man die feuchte Masse von der Messerspitze, womit man sie gemischt hat, auf ein kleines Stück einer ausgezogenen Glasröhre, und schiebt dieses bis auf 1 Zoll Entfernung von dem ausgezogenen Ende in die Röhre hinein. Sie wird nun gelinde erhitzt, so daſs das Schwefelarsenik mit dem Natronsalz zusammenschmilzt. Hierauf leitet man in die Röhre einen schwachen Strom von Wasserstoffgas, welches zuvor über Chlorcalcium gestrichen ist, und sobald die Luft ausgetrieben ist, erhitzt man die, nun aus arsenikschwefligem Salz bestehende Masse mit der Flamme einer Spirituslampe bis zum vollen Glühen, was man zuletzt noch mit Hülfe des Löthrohrs verstärken kann. Das Arsenik wird vom Wasserstoff (indem sich wasserstoffschwefliges Schwefelarsenik bildet) reducirt, und setzt sich in dem kalten Theil der Röhre ab, woraus es allmählig, unter fortdauernder Gasentwickelung, durch die Flamme in den ausgezogenen Theil der Röhre getrieben werden kann, wo es spiegelnd wird. Auf diese Weise läſst sich das Arsenik in metallischer Form

Digitized by Google

aus unwägbaren Spuren von Schwefelarsenik darstellen, und so durch seine Eigenschaften erkennen. — Es versteht sich von selbst, daſs der Wasserstoffgasstrom nur sehr gemäſsigt sein darf, und daſs sowohl die Schwefelsäure als das Zink, woraus man das Gas entwickelt, arsenikfrei sein müssen. Am sichersten wendet man destillirte Schwefelsäure oder reine Salzsäure und Eisen zur Entwickelung des Gases an.

Jodarsenik.

Serullas hat gezeigt *), daſs bei der Destillation eines Gemenges von 3 Th. Jod und 1 Th. Arsenik Jodarsenik übergeht, und als eine orangerothe, krystallinische Masse erstarrt. Beim Uebergieſsen mit Wasser wird es zersetzt, und es scheidet sich eine weiſse, perlmutterglänzende, krystallinische, zuerst von Plisson entdeckte Materie ab, während sich im Wasser Jodwasserstoffsäure auflöst. Man hält die hierbei niederfallende Substanz für eine Verbindung von Arsenik mit Jod und Sauerstoff, aber Serullas fand, daſs sie bei der Sublimation in Metall und Jodarsenik zerlegt wurde. Nach Plisson erhält man dieselbe Substanz durch Digestion von Arsenik und Jod mit Wasser. Sie verdiente, näher untersucht zu werden.

Selen, neue Oxydationsstufe desselben.

Mitscherlich hat eine neue Oxydationsstufe des Selens entdeckt, welche eine starke, der Schwefelsäure analoge Säure ist, die nun Selensäure genannt werden muſs, während die schon bekannte den Namen selenichte Säure bekommt. Sie wurde dadurch entdeckt, daſs Selenblei vom Harz mit Salpeter verpufft wurde, und man nachher den Salpeter von dem vermutheten gewöhnli-

*) Journ. de Chemie med. III. 602.

Digitized by Google

chen selensauren Kali, welches in Wasser sehr leichtlöslich ist und nicht krystallisirt, durch Krystallisation trennen wollte. Dabei schoſs aber ein Salz an, welches ganz wie schwefelsaures Kali aussah, welches aber auf Kohlen verpuffte, und beim Kochen mit Salzsäure Chlor gab. — Die Darstellung der Säure gibt Mitscherlich auf folgende Art an: Man verbrennt Selenblei mit gleichen Theilen salpetersaurem Natron und trennt die Salze durch Auflösen vom Bleioxyd. Die Auflösung wird rasch eingekocht, wobei sich selensaures Natron ausscheidet. Nachdem dieſs bis zu einem gewissen Grade geschehen ist, wird die klare warme Auflösung abgegossen, die nachher beim Erkalten krystallisirtes salpetersaures Natron absetzt. Durch Einkochen liefert die Mutterlauge wieder wie zuerst selensaures Natron, und nachher beim Erkalten wieder salpetersaures Natron. Das selensaure Salz wird vom salpetersauren durch wiederholte Krystallisation getrennt, es hält aber immer noch einen Antheil schwefelsaures Salz zurück. Zur Abscheidung des Schwefels muſs das Selen aus dem Salze durch Erhitzen desselben mit Salmiak reducirt werden; das Selen wird ausgewaschen, durch überschüssige Salpetersäure in selenichte Säure verwandelt, die saure, salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit Natron gesättigt, zur Trockne abgedampft, und die Masse in einem Platintiegel geschmolzen. Das Salzgemenge, welches nun, statt selenichtsaures, selensaures Natron enthält, wird in Wasser aufgelöst, genau mit Salpetersäure neutralisirt, und dann mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Das niedergefallene selensaure Bleioxyd wird ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die saure Flüssigkeit wird zuerst durch Kochen vom überschüssigen Gas befreit, dann ab-

Digitized by Google

gedampft, und zuletzt bei einer Temperatur concentrirt, die bis zu +280° gehen kann. Man erhält dann eine, der Schwefelsäure ähnliche, dickflüssige, farblose, saure Flüssigkeit, von 2,6 bis 2,62 spec. Gewicht; über +280° darf sie nicht erhitzt werden, sie zersetzt sich sonst, unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Bildung von selenichter Säure. Dieſs geschieht, bevor noch die Säure alles Wasser, welches sie noch über die zur Constitution einer wasserhaltigen Säure nöthigen Menge enthält, verloren hat. Diese Quantität beträgt 12,38 p. C. Aber die Säure fängt schon bei einem Wassergehalt von ungefähr 16 p. C., oder wenn 2 At. Säure mit 3 At. Wasser verbunden sind, sich zu zersetzen an. Beim Vermischen mit Wasser erzeugt sie, wie Schwefelsäure, Wärme. Eisen und Zink löst sie mit Wasserstoffgasentwickelung auf, von Kupfer wird sie zu selenichter Säure reducirt; auch löst sie Gold auf, nicht aber Platin. Von schweflichter Säure wird sie nicht zersetzt, eben so wenig von Schwefelwasserstoffgas. Mit Salzsäure zersetzt sie sich im Kochen unter Entwickelung von Chlor; sie bildet dadurch eine Art von Königswasser. Nachdem sie mit Salzsäure gekocht und das Chlor ausgetrieben worden ist, wird sie von schweflichter Säure zersetzt. Sie ist nächst der Schwefelsäure die stärkste der Säuren, und steht in ihrer Verwandtschaft der Schwefelsäure so wenig nach, daſs selensaurer Baryt nicht vollständig von Schwefelsäure zersetzt wird. Die Salze, welche sie bildet, sind mit denen der Schwefelsäure isomorph, sie nehmen eine gleiche Atomenanzahl von Krystallwasser auf, und lassen sich im Aeuſseren durchaus nicht von jenen unterscheiden, kurz die Selensäure verhält sich zur Schwefelsäure wie die

Digitized by Google

Arseniksäure zur Phosphorsäure. Sie besteht aus 1 Atom Radical und 3 Atomen Sauerstoff, was in 100 Th. 62,32 Selen und 37,68 Sauerstoff ausmacht; ihre Sättigungscapacität ist 12,56.

Reduction des Selens durch Metalle.

Nach Fischer reducirt das Silber und alle Metalle, die electropositiver sind, als Silber, das Selen aus der selenichten Säure. Das Silber verbindet sich dabei mit Selen, und schwärzt sich dadurch, wie vom Schwefel; Fischer fand, daſs Schwefelsäure, die $\frac{1}{50000}$ ihres Gewichts selenichte Säure enthält, das Silber schwärzte. Ist mehr selenichte Säure eingemischt, so löst sich das Selensilber vom Silber in Schuppen ab. Man kann sich des Silbers als Reagens auf Selen in Schwefelsäure bedienen.

Bromselen.

Ein Bromselen ist von Serullas beschrieben worden *). Es wird durch Vermischen von 1 Th. Selen mit 5 Th. Brom erhalten. Die Vereinigung geht mit groſser Heftigkeit und Erhitzung vor sich; beim Erkalten erstarrt das Bromselen zu einer rothgelben Masse, die sich ohne Farbe in Wasser auflöst. Bei der Destillation wird es theilweise zersetzt.

Salze. Verschiedene Krystallform und Wassermenge derselben, je nach der Temperatur, wobei sie krystallisiren.

Ich habe im Jahresb. 1828, p. 152., die von Mitscherlich weiter entwickelte Entdeckung von Haidinger angeführt, daſs zuweilen ein und dasselbe Salz in verschiedenen Formen anschieſst, je nachdem die Temperatur der Auflösung höher oder niedriger ist. Mitscherlich hat seine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt **). Er hat gezeigt, daſs schwefelsaures und selensaures Natron, die von Wasser in der gröſsten Menge bei

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 349.

**) Poggend. Annalen XI. 323.

Digitized by Google

+33°, und in geringerer bei niedrigerer oder höherer Temperatur aufgelöst werden, bei +33° mit derselben Anzahl von Wasseratomen, und in der bekannten Form des Glaubersalzes krystallisiren; daſs aber die Krystalle, wenn sie in einer mehr als +33° warmen Auflösung anschieſsen, kein Wasser enthalten, und sowohl unter sich als auch mit schwefelsaurem und selensaurem Silberoxyd isomorph sind. — Schwefelsaures Zinkoxyd, Nickeloxyd und schwefelsaure Talkerde, sowie selensaures Zinkoxyd und selensaure Talkerde, krystallisiren, die beiden letztern bei +15°, und die drei erstern bei gewöhnlicher Lufttemperatur, in völlig isomorphen Formen, die zu dem prismatischen System gehören; aber schwefelsaures Nickeloxyd und selensaures Zinkoxyd, zwischen +15° und 20°, und selensaures Nickeloxyd bei gewöhnlicher Temperatur, schieſsen in unter sich übereinstimmenden Formen an, die zu dem quadratoctaëdrischen System gehören, also von den vorher genannten abweichen. Nimmt man die zum prismatischen System gehörenden, bei +15° angeschossenen Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxyd, und setzt sie in einem verschlossenen Gefäſse im Sommer der Sonne aus, so findet man sie nach einigen Tagen undurchsichtig geworden, ohne daſs sie aber ihre Form verloren haben. Zerbricht man sie, so findet man sie aus Quadratoctaëdern zusammengesetzt, die zuweilen einige Linien Durchmesser haben; die kleinsten Theilchen haben also in dem starren Körper, ohne vorhergegangenen flüssigen Zustand, ihre Lage geändert, und sich in den Verhältnissen zusammengefügt, denen sie bei der Krystallisation aus einer warmen Auflösung gefolgt sein würden. Prismatische Krystalle von

selensaurem Zinkoxyd, auf einem Papier der Sonne ausgesetzt, verändern schon in wenigen Augenblikken ihre Textur, und zeigen inwendig Quadratoctaëder. Selensaures Nickeloxyd krystallisirt auch bei niedrigen Temperaturen nur in dieser Form. Selensaures Zinkoxyd kann aus derselben Auflösung in drei ungleichen Formen anschieſsen, nämlich aus einer warmen Auflösung in der gewöhnlichen Form von schwefelsaurem Manganoxydul, bei einer niedrigeren Temperatur in Quadratoctaëdern, und endlich in der Kälte in der prismatischen Form. Die erste von diesen drei Formen rührt von einem geringeren Gehalt an Krystallwasser, aber die beiden letzteren sind nur von der Temperatur abhängig und enthalten dieselbe Menge Krystallwasser. In Beziehung auf den ungleichen Krystallwassergehalt der Salze, möge noch Folgendes angeführt werden: schwefelsaures Eisenoxydul schieſst aus einer im Kochen gesättigten Auflösung, bei +80° in Krystallen an, die zum prismatischen System gehören, und die weniger Wasser, als die gewöhnlichen, enthalten. Man bekommt sie auch von groſsen gewöhnlichen Krystallen, wenn man sie in Alkohol kocht; sie behalten dann zwar die äuſsere Form bei, aber beim Zerbrechen findet man darin Höhlungen von entwichenem Krystallwasser, in denen sich die neuen Krystalle gebildet haben. Essigsaure Strontianerde krystallisirt bei +15° mit 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz, bei einer niedrigeren Temperatur aber mit 4 Atomen Wasser auf 1 Atom Salz, und diese schmilzt dann bei +20° in ihrem Krystallwasser. Essigsaure Baryterde krystallisirt bei +15° mit 1 Atom Wasser, aber unter +15° mit 3 Atomen, und ist dann mit essigsaurem Bleioxyd isomorph, wel-

Digitized by Google

ches ebenfalls dieselbe Anzahl von Wasseratomen enthält.

Gay-Lussac hat den Wasserverlust beim Verwittern mehrerer Salze untersucht *), und hat gefunden, daſs z. B. schwefelsaures Natron sein sämmtliches Krystallwasser verliert, daſs aber phosphorsaures und kohlensaures Natron, je nach verschieden trockner Witterung, veränderliche Quantitäten verlieren, die selten über die Hälfte gehen, und die nicht vorzugsweise bei solchen Verhältnissen stehen bleiben, die geraden Atomenzahlen entsprechen.

Verwitterung der Salze.

In der Abhandlung über jene neue Klasse von Salzen, die Schwefelsalze genannt worden sind, und welche sich in den Abhandlungen der K. Akademie für 1825 findet, habe ich einige Ansichten über die Salze dargelegt, und sie auch im Jahresb. 1827., p. 184., in der Kürze aus einander gesetzt. Ich theilte die Salze ein in *Amphidsalze*, die aus einem electronegativen und einem electropositiven zusammengesetzten Körper bestehen, z. B. aus einer oxydirten Basis und einer Säure, einer Schwefelbasis und einer durch Schwefel, als electronegativen Elementes, gebildeten Säure, und in *Haloïdsalze*, die aus einem Salzbilder und einem electropositiven Metall bestehen. Hieraus folgte wiederum bei den einfachen electronegativen Körpern die Eintheilung in Basenbilder (Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur), in Salzbilder (Chlor, Brom, Jod, Fluor) und in Radicale der Säuren (Phosphor, Arsenik, Kohlenstoff etc.). Nachdem diese Ideen allgemeiner bekannt gemacht worden waren, sind sie bestritten worden, und

Allgemeine Ansichten über die Salze und über den Begriff von Salz.

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 334.

Digitized by Google

man hat besonders den von mir aufgestellten Unterschied zwischen Salz- und Basen-Bilder für unrichtig erklärt. Um die Unrichtigkeit dieser Unterscheidung zu erweisen, hat Boullay d. j. eine sehr interessante Reihe von Versuchen über die gegenseitigen Verbindungen der Jodmetalle bekannt gemacht, und diese Abhandlung selbst Mémoire sur les *jodures doubles* *) genannt; über die Veranlassung zu diesen Versuchen äuſsert er sich folgendermaſsen **): „Dans le dernier mémoire que M. Berzelius vient de publier, il établit entre le soufre, l'oxygène et les autres corps négatifs, une distinction fondée sur la faculté que les prémiers possédent, de donner naissance à des bases et à des acides par leur combinaison avec les metaux. Si cette proprieté était particulière à quelques corps, elle caractériseroit certainement d'une manière tranchée ceux qui en seroint douées.

Il n'en est pas ainsi; du moins pour le chlore, l'iode et le fluore, etc."

Schon vor Boullay hatte v. Bonsdorff***) gleiche, aber nicht so positiv ausgesprochene Ansichten geäuſsert, die er durch eine Untersuchung über die Verbindungen verschiedener Chlormetalle, besonders des Quecksilberchlorids, mit electropositiveren Chlormetallen zu erweisen suchte, und in Folge deren er ersteres als eine Säure, und die letzteren als Basen betrachtete, was er noch dadurch zu beweisen sucht, daſs die Auflösung des Chlorids in Wasser das Lackmuspapier rö-

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXIV. 337.

**) Journal de Pharm. XII. 638.

***) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 142.

Digitized by Google

thet, aber diese Eigenschaft nach der Vereinigung mit Chlorkalium verliert.

Endlich so hat **Poggendorff** *), bei Anführung der Abhandlungen von **Bonsdorff** und **Boullay**, mich gewissermaſsen aufgefordert, diese Frage zur Entscheidung zu bringen. — Ich bin aber weit entfernt, dieſs auch nur versuchen zu wollen. Ich will bei dieser Gelegenheit nur Einiges hinzufügen, das zur Beleuchtung des Status quaestionis dienen kann, der hauptsächlich von der verschiedenen Bedeutung abhängt, die von beiden Seiten dem Worte *Salz* beigelegt worden ist. Ich habe dabei einen gewissen Begriff über die gegenseitige Neutralisation der Bestandtheile festgesetzt, hergeleitet von den Eigenschaften des Körpers, den ich Salz nenne. Demnach nenne ich Kochsalz und Salpeter Salze, weil sich die Bestandtheile in denselben in gleicher Art von Neutralität befinden, so daſs ja die Chemiker, so lange sie in ihrem Urtheile nur von den äuſseren Eigenschaften geleitet wurden, sie beide für Salze hielten, und im Allgemeinen muſs ich wieder in Erinnerung bringen, daſs ich mit dem Begriff von Basis und Säure Nichts verknüpfe, was die Zusammensetzung betrifft, sondern nur was sich auf die Eigenschaften bezieht. Ich nenne daher Kali, Ammoniak und Strychnin *Salzbasen;* Phosphorsäure, Weinsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure) *Säuren,* ungeachtet der groſsen Verschiedenheit sowohl in der Natur als der Anzahl der Bestandtheile; und um mit einem noch sprechenderen Beispiele zu zeigen, wie ich es verstehe, daſs die Eigenschaften einer

*) Dessen Annalen XI. 126.

Digitized by Google

Verbindung, und nicht die Anzahl ihrer Bestandtheile bestimmen muſs, zu welcher Klasse sie gehört, nenne ich die Verbindung des Mangans mit einem Atom Sauerstoff eine Salzbasis, und die Verbindung von 2 At. Mangan mit 5 At. Sauerstoff eine Säure, ungeachtet sie beide nur aus zweien, und zwar absolut denselben Elementen bestehen; und ich glaube, daſs dasselbe alle Chemiker thun. Nachdem ich nun gezeigt habe, daſs ich meine Begriffe von Basis, Säure und Salz ganz und gar nach den Eigenschaften, und nicht nach der Anzahl der Bestandtheile richte, darf es Niemand wundern, daſs ich kaustisches Natron und Kochsalz nicht zu derselben Klasse von Körpern aus dem Grunde rechne, weil sie beide eine gleiche Anzahl von Bestandtheilen haben, sondern daſs ich sie von einander trenne und Natron eine Salzbasis nenne, weil es Eigenschaften besitzt, die dem Kochsalz gänzlich mangeln, Kochsalz dagegen ein Salz, weil das Natron, nachdem es mit einer Säure gesättigt worden, und nun entstanden ist, was wohl, wenigstens gegenwärtig, Jedermann ein Salz nennen wird, analoge Eigenschaften wie das Kochsalz erhalten hat. — Diese einfachen Begriffe, die noch vor wenigen Jahren so auſser allem Zweifel gehalten wurden, daſs eine Auseinandersetzung derselben für etwas höchst überflüssiges gehalten worden wäre, liegen nun der von mir gegebenen Eintheilung zu Grund, und ich sollte glauben, daſs, wenn man die Eintheilung der electronegativen einfachen Körper mit dem Grunde dafür vergleicht, erstere annehmbar befunden werden sollte.

Nach dieser Erklärung will ich Boullay's Ansicht mit seinen eigenen Worten anführen:

Digitized by Google

„Je vais chercher à poser la question nettement et dans toute la simplicité qu'elle parait avoir réellement. Lorsque l'oxygène se combine avec un autre corps, il en résulte généralement un corps composé doué d'une tendance acide ou basique. L'union de deux composés de ce genre, doués de proprietés opposées, donne naissance à des sels plus ou moins bien definis. *L'idée de sel rapporte donc toujours à l'union de deux corps composés eux mêmes.* Sous ce point de vûe, les chlorures, les jodures, les sulfures ne sont point de sels, et ressemblent *théoriquement* aux oxides d'une manière, qui paraitra tout à fait évidente, à quiconque voudra bien examiner avec attention l'ensemble des travaux, qui concernent ces corps."

Aus dem Angeführten folgt also, daſs Boullay nur solche für Salze ansieht, die aus zwei zusammengesetzten Körpern bestehen, und aus diesem Grunde betrachtet er das Kochsalz, Jodnatrium, Fluornatrium nicht als Salze, weil sie nur zwei Elemente enthalten, und in Folge ihrer Zusammensetzung müssen sie daher in dieselbe Klasse mit den Oxyden dieser Metalle, d. h. mit den Salzbasen, daselbst zusammengestellt werden.

Die Frage wäre also: Ist es richtiger, die Bedeutung der Benennungen Salz und Salzbasis nach der Anzahl der Bestandtheile oder nach den Eigenschaften der Verbindungen zu bestimmen?

Wird Ersteres, worauf Boullay besteht, angenommen, so ergibt es sich, daſs Chlor, Brom und Jod mit den electronegativsten Körpern keine Verbindungen geben, die ein Bestreben hätten, sich mit den Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen der electropositiveren Metalle zu vereinigen.

Digitized by Google

Chlorschwefel z. B. verbindet sich nicht mit Chlorkalium, was doch wohl der Fall sein müſste, wenn man letzteres als zu den Basen, und ersteren zu den Säuren gehörend betrachtet. Dagegen bekommt man eine Klasse von Säure-Radicalen, die von den electropositiveren Metallen gebildet werden, wenn man z. B. Chlornickel, Chloreisen, Chlorzink, Chlormangan mit Chlorammonium oder Chlorkalium vereinigt. Es ist daher nothwendig, die Chlorverbindungen dieser Metalle, in Beziehung auf Salmiak und Chlorkalium, die Basen wären, als Säuren zu betrachten, und Liebig *) hat ein hierher passendes, specielles Beispiel von einem Doppelsalz angeführt, welches aus Chlormagnesium und Chlorkalium besteht, in welchem also das Chlormagnesium die Säure sein würde. Mir ist auſserdem nicht bekannt, daſs man gefunden habe, daſs man diese für einfache angesehenen Salze jemals zu Doppelsalzen verbunden gefunden habe.

Liegen auf der anderen Seite bei Bestimmung des Begriffs von Salz und Salzbasis die Eigenschaften zu Grund, so werden diese Verbindungen von Chlornickel, Chloreisen etc. mit Chlorammonium etc. als Doppelsalze betrachtet, ähnlich den entsprechenden Verbindungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Nickeloxyd, Eisenoxydul etc. mit schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak oder Kali, mit denen sie auch in den äuſseren Eigenschaften zuweilen so groſse Aehnlichkeit haben, daſs sie wohl schwerlich, ohne Reactionsprobe oder Unterſuchung der Krystallform, von einander zu unterscheiden sind.

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 71.

Ich habe nun, vielleicht mit zu groſser Ausführlichkeit, die beiden Ansichten dargestellt; ein Jeder kann bei sich selbst leicht entscheiden, welche von beiden, nach seiner Art zu sehen, die natürlichste und für eine richtige Auffassung dieses Gegenstandes zulässigste ist. Es ist klar, daſs, welcher Ansicht man auch den Vorzug geben mag, die electrischen Beziehungen zwischen den sich verbindenden Körpern immer dieselben bleiben, und daſs also z. B. bei der Vereinigung von Quecksilberchlorid mit Chlorkalium, ersteres der electronegative, und letzteres der electropositive Bestandtheil ist, gleich wie Säure und Base in einem Salz, und gleich wie im Alaun die schwefelsaure Thonerde in Beziehung auf das schwefelsaure Kali die Rolle einer Säure spielt. — Im Zusammenhang mit dem nun Angeführten, will ich die Untersuchungen von von Bonsdorff, Boullay und Liebig über diesen Gegenstand angeben. v. Bonsdorff *) hat Verbindungen von Quecksilberchlorid mit den Chlorüren von Kali, Natron, Ammoniak, den alkalischen Erden, den eigentlichen Erden und einigen Metalloxyden beschrieben. Er schlägt für das Quecksilberchlorid in der französischen Nomenclatur den Namen *acide chloro-hydrargyrique*, und für seine Salze *chloro-hydrargyrates* vor. Das Doppelsalz vom Chlorid mit Kalium schieſst in seidenglänzenden, feinen Nadeln an, ist in Wasser leichtlöslich, und besteht aus 4 Atomen Chlorid auf 1 At. Chlorkalium; das Natriumsalz krystallisirt in 6seitigen Prismen, und enthält auf 1 At. Kochsalz 2 At. Chlorid, etc. v. Bonsdorff führt an, daſs er

v. Bonsdorff über doppelte Chlorüre.

*) Am oben angef. Orte.

ähnliche Verbindungen zwischen Platinchlorid und den Verbindungen des Chlors mit Kupfer, Zink, Mangan und Eisen gefunden habe, die alle in sechsseitigen Prismen anschieſsen; auch zeigt er die Existenz der später von Boullay untersuchten, doppelten Jodverbindungen an.

Boullay über doppelte Jodüre.

Boullay *) beginnt die Beschreibung der von ihm dargestellten Verbindungen mit der zwischen Jodwasserstoff und Quecksilberjodid. Er fand nämlich, daſs sich 1 Atom Jodwasserstoff mit einem Atom von jenem Jodid verbindet, wenn man in einer concentrirten Jodwasserstoffsäure so viel Jodid, als sie auflösen kann, auflöst, und daſs Wasser aus dieser Auflösung die halbe Menge vom Jodid niederschlägt, so daſs die übrige Flüssigkeit aus 2 At. Jodwasserstoff und 1 Atom Jodid besteht. Diese Verbindungen werden durch folgende Formeln vorgestellt: $HI + Hg\bar{J}$ und $2HI + Hg\bar{J}$. Eine ähnliche Verbindung gibt auch das Quecksilberchlorid mit Salzsäure, die nach Boullay aus $HCl + 2Hg\overline{Cl}$ besteht.

Quecksilberjodid mit *Jodkalium*. Wird eine concentrirte Auflösung vom letzteren mit Jodid im Ueberschuſs gekocht, so erhält man in der Auflösung eine Verbindung von $K\bar{J} + 3Hg\bar{J}$. Aber beim Erkalten zersetzt sich diese Auflösung, das Jodid schlägt sich nieder oder krystallisirt, und es bleibt zuletzt in der Auflösung ein Doppelsalz, welches durch Abdampfen in prismatischen, glänzenden, schwefelgelben Krystallen erhalten werden kann, die aus $K\bar{J} + 2Hg\bar{J} + 3\dot{H}$ bestehen. Dieses Salz verändert sich nicht in der

*) Am schon angef. Orte.

der Luft, verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser, schmilzt dann zu einer rothen Flüssigkeit, aus der sich bei höherer Temperatur das Jodid sublimirt. Von Wasser wird es nicht vollständig aufgelöst, sondern in einem gewissen Grade unter Abscheidung von Jodid zersetzt; Alkohol und Aether lösen dasselbe ohne Zersetzung auf. Säuren bilden damit ein Kalisalz und scheiden das Jodid ab. Die Auflösung in Wasser enthält eine dritte Verbindung, die aus $KJ + HgJ$ besteht, und läſst beim Abdampfen eine nicht krystallisirende, gelbe, in Wasser wieder lösliche Masse zurück.

Mit *Jodnatrium* entstehen entsprechende Verbindungen, von denen jedoch nur die mit 1 Atom von jedem Salze einige Beständigkeit hat, und auch diese wird beim Eintrocknen in der Wärme zersetzt. In der Luft zerflieſst sie, zersetzt sich aber nicht. *Jodammonium* bildet ebenfalls diese drei Verbindungen, von denen die mittlere den Krystallen vom Kaliumsalz so ähnlich ist, daſs sie im Aeuſseren nicht von einander zu unterscheiden sind. Auch *die Radicale der alkalischen Erden* geben diese drei Sättigungsstufen, die indessen von geringer Beständigkeit sind. Dieſs ist noch mehr mit *Zink* der Fall.

Boullay hat ferner eine sehr merkwürdige Verbindung zwischen dem Jodür und dem Jodid des Quecksilbers dargestellt, die aus einem Atom beider, oder, wenn man lieber will, aus Hg^2J^3, besteht. Er zeigte, daſs das grüne Jodür durch sehr geringe Verwandtschaften, z. B. durch Digestion mit Jodkalium, in Jodid und metallisches Quecksilber zerlegt werde; als er aber ein Gemenge von salpetersaurem Quecksilberoxydul und

Quecksilberoxyd mit Jodkalium fällte und diesen Niederschlag mit einer warmen Auflösung von Kochsalz digerirte, löste sich Jodid darin auf, bis zuletzt eine gelbe Masse zurückblieb, die vom Salz nicht weiter verändert wurde, und die sich bei der Analyse als jene intermediäre Jodverbindung erwies. Man erhält sie auch, wenn man das gefällte Gemische von Jodür und Jodid mit Alkohol behandelt, welcher das überschüssige Jodid auszieht, und die gelbe Verbindung zurückläſst. Endlich kann man diese Verbindung auch erhalten, wenn man in Jodkalium halb so viel Jod auflöst, als es schon enthält, und damit salpetersaures Quecksilberoxydul fällt.

Jodkalium und Jodblei vereinigen sich in zwei Verhältnissen. Die eine davon ist $KJ + 2PbJ$ und wird durch Schütteln von überschüssigem Jodblei mit einer verdünnten Auflösung von Jodkalium erhalten; diese Verbindung kann in seidenglänzenden Krystallnadeln erhalten werden, die von einer hinlänglichen Menge Wassers vollständig in sich auflösendes Jodkalium und in ungelöst bleibendes Jodblei zerlegt werden kann. Das andere Salz wird erhalten, wenn man eine concentrirte Auflösung von Jodkalium mit einer, zur Sättigung unzureichenden Menge Jodblei schüttelt; es bildet sich dann zuerst ein Salz in glänzenden, octaëdrischen Krystallen, welches aus $2KJ + PbJ$ besteht, und nachher setzt sich das zuvor erwähnte ab *).

Von *Zinnjodür* mit den Jodverbindungen der *Radicale der Alkalien und alkalischen Erden* hat

*) Einige weitere, wenig wichtige Angaben über dieses Doppelsalz finden sich im Journ. de Pharm. XIII. 304 u. 308.

Boullay leichtlösliche Doppelsalze hervorgebracht, indem er die letzteren in einer concentrirten Auflösung von Zinnchlorür auflöste, bis letzteres vollständig zersetzt war, und sich noch das Doppelsalz mit dem Jodür gebildet hatte. Sie sind krystallisirbar und gelb; das mit Ammonium ist grünlich. Sie bestehen aus einem Atom vom alkalischen Jodür mit 2 Atomen Zinnjodür.

Zwischen *Jodsilber* und *Jodkalium* hat er zwei Verbindungen gefunden. Die eine, $KJ + AgJ$, entsteht, wenn man Jodkalium mit Jodsilber im Ueberschuſs digerirt. Sie ist sehr leichtlöslich und krystallisirt erst bei starker Concentration der Flüssigkeit. Alkohol zersetzt sie in der Kälte, aber kochendheiſser löst dieselbe auf und setzt sie beim Erkalten in Krystallen ab. Die zweite, die aus $2KJ + AgJ$ besteht, wird durch Digestion von Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium erhalten, wobei sich die Masse zu einer Zusammenhäufung von kleinen weiſsen Krystallen verbindet.

Boullay fand ferner, daſs sich Chlor- und Jod-Verbindungen mit einander vereinigen können. Er fand, daſs sich Quecksilberjodid beim Digeriren in einer concentrirten Auflösung von Chlorkalium oder Chlorammonium auflöst, so daſs die Verbindung auf 5 At. vom alkalischen Salz 1 Atom Jodid aufnimmt. Diese Verbindungen, die nur in flüssiger Form existiren, können jedoch auch bloſse Auflösungen sein, und von Temperatur, Wassermenge etc. abhängig sein. Ferner fand er, daſs, wenn man, bis zur völligen Sättigung, Quecksilberjodid in einer kochendheiſsen concentrirten Auflösung von Quecksilberchlorid auflöst, beim Erkalten ein gelber Niederschlag ent-

steht, der aus 1 Atom Chlorid und 1 Atom Jodid besteht.

Versuche von Liebig über Doppelsalze von Chlor und Jod.

Liebig, welcher ähnliche Ansichten wie v. Bonsdorff und Boullay anzuwenden versuchte, dabei aber auf Schwierigkeiten stieſs, die ihn veranlaſsten sie aufzugeben *), hat verschiedene, diese Materie betreffende Verbindungen untersucht. Die Verbindung von Chlorkalium mit Quecksilberchlorid fand er nur aus 1 At. von jedem zusammengesetzt, was also ein, von dem von Bonsdorff analysirten verschiedenes Doppelsalz ist. Er untersuchte auch die zuletzt erwähnte Verbindung vom Quecksilber mit Chlor und Jod, die durch Sättigen einer kochenden Auflösung von Sublimat mit Quecksilberjodid erhalten wurde, wobei sich nicht, wie bei Boullay's Versuch, ein gelber Niederschlag bildete, sondern sich beim Erkalten der Flüssigkeit farblose, dendritische Krystalle absetzten, die 2 Atome Chlorid auf 1 At. Jodid enthielten. Andere Verbindungen wurden erhalten, als Cyankalium mit Chlorsilber oder Jodsilber digerirt wurde, wobei sich diese auflösten und nachher beim Abdampfen krystallisirte Doppelsalze gaben. Sie bildeten sich nicht, als Chlorkalium oder Jodkalium mit Cyanquecksilber behandelt wurde, sondern dann entstand Jod- oder Chlorsilber und Cyansilberkalium. Die von Caillot entdeckte Verbindung von Quecksilbercyanid mit Jodkalium (Jahresbericht 1824, pag. 110.) fand Liebig aus 2 At. Cyanid und 1 At. Jodkalium zusammengesetzt. Er erhielt dieselbe, indem er zu einer Auflösung von Jodkalium in Alkohol eine Auflösung

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XIX. 251.

Digitized by Google

von Cyanquecksilber mischte, wobei sich die Verbindung niederschlägt; nach dem Trocknen hat sie einen, dem polirten Silber nahe kommenden Glanz. Sie enthält kein Krystallwasser. Vermischt man eine kochende Auflösung von salpetersaurem Quecksilber mit Jodkalium, filtrirt und dampft ab, so schieſsen dabei glänzende Schuppen an, die ein Doppelsalz von salpetersaurem Quecksilber und Jodquecksilber sind. Vom kochenden Wasser wird dasselbe zersetzt.

Phosphorichtsaure Salze.

H. Rose hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung der phosphorichtsauren Salze untersucht *). Der Sauerstoff der Säure verhält sich zum Sauerstoff der Basen = 3:2. Die Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser sehr leichtlöslich und schwer zu krystallisiren. Sie scheinen 2 Atome Wasser zu enthalten, oder gerade so viel, als erforderlich ist, um in der Glühhitze die phosphorichte Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, wobei sie auch Wasserstoffgas ohne Phosphorgehalt entwickeln. Die Salze von Baryt, Strontian und Kalk sind schwerlöslich, und enthalten 2 Atome Wasser. Bei ihrer Zersetzung durch trockne Destillation geht, auſser Wasserstoffgas, eine Portion Wasser und etwas Phosphorwasserstoffgas über, und der Rückstand ist, selbst nach starkem Glühen, roth, und hinterläſst, beim Auflösen in Salzsäure, etwas weniger als 1 Proc. Phosphor von der Art zurück, die man rothen Phosphor oder Phosphoroxyd zu nennen pflegt. Was dieser Körper ist, wie er gebildet wird, und durch welche Kraft er im Glühen vom

*) Poggend. Annalen IX. 23.

Digitized by Google

Salze zurückgehalten wird, hat Rose noch nicht untersucht.

Das Talkerdesalz ist in Wasser, wiewohl nur schwierig, auflöslich; beim Abdampfen im luftleeren Raum setzte die Auflösung das Salz als eine krystallinische Kruste ab. Es enthält sehr viel Krystallwasser und gibt, wenn es, nach Verjagung des Wassers, in einer Retorte erhitzt wird, eine sehr lebhafte Feuererscheinung (dasselbe ist auch mit phosphorsaurer Talkerde der Fall). Das Zinkoxydsalz ist schwerlöslich, beim Kochen wird die Auflösung gefällt, und der Niederschlag ist kein basisches Salz. Es enthält 6 Atome Wasser. Das Manganoxydulsalz ist schwerlöslich und schlägt sich nieder, ist aber nicht unlöslich; es hat einen Stich ins Amethystfarbene, und enthält 2 Atome Wasser. Bei der trocknen Destillation gibt es zuweilen, nicht immer, eine ähnliche Feuererscheinung, wie das Talkerdesalz. Der Wassergehalt dieses Salzes kann durch starke Hitze beim Trocknen bis auf 1 At. vermindert werden, und dann gibt das Salz bei der trocknen Destillation das oben, p. 80., angeführte, eigene Phosphorwasserstoffgas, und wird schwarz. Nach der Auflösung in Salzsäure bleibt viel (ungefähr 3 Proc.) von einer schwarzen Substanz zurück, die gröſstentheils aus Phosphor besteht. Das Eisenoxydulsalz ist schwerlöslich, fällt weiſs nieder, oxydirt sich aber leicht in der Luft. Bei der Destillation gibt es ein lebhaftes Feuerphänomen, entwickelt reines Wasserstoffgas, und enthält also 2 At. Wasser. Das Eisenoxydulsalz ist weiſs und wird niedergeschlagen; beim Aufkochen der Auflösung setzt sich noch mehr davon ab. Bei der Destillation zeigt es ein lebhaftes

Digitized by Google

Feuerphänomen; es besteht aus $\ddot{Fe}\dddot{P}$. Nach dem Glühen bleibt ein Oxydulsalz zurück. Das Thonerdesalz ist ebenfalls etwas auflöslich und schlägt sich beim Kochen nieder; bei der trocknen Destillation zeigt es keine Feuererscheinung, und das sich entwickelnde Gas enthält Phosphor. Beryllerde, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd und Titanoxyd verbinden sich mit der phosphorichten Säure zu weiſsen, schwerlöslichen Niederschlägen, die man durch Vermischen ihrer neutralen Chlorverbindungen mit einem neutralen phosphorichtsauren Salze erhält. Chromoxydul, Kobaltoxyd und Nickeloxyd geben gefärbte Niederschläge. Die von Bleioxyd und Zinnoxydul sind ungefärbt, aber deshalb merkwürdig, weil sie nur ein Atom Wasser enthalten, und also beim Erhitzen das zuvor erwähnte Gas geben. Alle diese Salze sind in einigem Grade in Wasser löslich, aber weniger in kochendheiſsem, als in kaltem, weshalb sie beim Aufkochen besser ausgefällt werden. Das Beryllerde- und das Kobaltoxydsalz geben bei der Destillation Feuererscheinung, die übrigen aber nicht. Das Blei- und das Zinnsalz werden schwarz, und lassen Phosphor in derselben Modification, wie der aus dem Manganoxydulsalz, zurück.

Auſser diesen neutralen hat **Rose** mehrere saure und basische phosphorichtsaure Salze untersucht *). Saure phosphorichtsaure Baryterde ist in Wasser löslich und schieſst unregelmäſsig an; sie besteht aus $\dot{Ba}\dddot{P}+2\frac{1}{2}\dot{H}$; jedoch möchte dieser Wassergehalt wohl schwerlich als zuverlässig angenommen werden können, zumal da das Salz

*) A. a. O. p. 215.

keine freie Behandlung verträgt, wenn man es bestimmt in trocknem Zustand haben will. Ein anderes Salz, welches als ein Niederschlag erhalten wurde, als man die Auflösung des sauren mit Ammoniak in geringem Ueberschuſs vermischte, bestand aus $5\dot{B}a + 3\dddot{\bar{P}} + \dot{\bar{H}}$, ist aber wahrscheinlich nichts Anderes, als ein zufälliges Gemenge von $\dot{B}a^3\dddot{\bar{P}}^2$ und neutralem Salz. Bleioxyd bildete mit phosphorichter Säure kein saures Salz, dagegen aber ein basisches, welches durch Digestion des neutralen mit kaustischem Ammoniak erhalten wurde. Seine Analyse näherte sich der Formel $\dot{P}b^4\dddot{\bar{P}} + 2\dot{\bar{H}}$.

Schwefelsaures Kali.

Phillips hat ein saures schwefelsaures Kali von ungewöhnlicher Zusammensetzung beschrieben, welches bei der Destillation von gleichen Th. Salpeter und Schwefelsäure erhalten wurde; als er das dabei zurückbleibende saure Salz in wenigem warmen Wasser auflöste und erkalten lieſs, bildeten sich feinfaserige Krystalle, die von dem gewöhnlichen zweifach schwefelsauren Salze ganz verschieden waren. Durch die Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung: 52,45 Schwefelsäure, 42,8 Kali und 4,75 Wasser, und sie sind daher als eine Art von Doppelsalz von Kali und Wasser zu betrachten, das aus $\dddot{S}\dot{\bar{H}} + 2\dot{K}\dddot{S}$ besteht.

Salpetersaures Natron.

Marx *) hat gezeigt, daſs das regelmäſsig krystallisirte salpetersaure Natron dieselbe doppelte Strahlenbrechung, wie der Kalkspath hat, aber in bedeutend höherem Grade. Wird es rechtwinklig auf seine Krystallaxe geschliffen, so

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XIX. 165.

gibt es im polarisirten Lichte dasselbe schwarze Kreuz und dieselben gefärbten Ringe, wie der Kalkspath, und zwar vorzüglich schön; dieser Umstand verdient von den Naturforschern beachtet zu werden, da man sich solche Krystalle nach Belieben verschaffen und mit Leichtigkeit schleifen kann. Sie lassen sich, wie der Kalkspath, leicht nach natürlichen Durchgängen spalten.

Kochsalz. Doppelsalz mit schwefelsaurem Natron.

Marx *) hat ferner die Krystallform von Kochsalz untersucht, welches bei starker Kälte aus einer gesättigten Auflösung anschieſst. Seine Grundform ist eine ungleichschenklige, vierseitige Pyramide, und die Krystalle gehören zu dem prismatischen System. Bei dieser Gelegenheit fand Marx, als die Temperatur zufälligerweise bis auf —24° sank, daſs sich kleine, nadelförmige, sechsseitige Prismen, mit sechsseitiger Zuspitzung aus der Auflösung absetzten, die beim Zerbrechen ebenen Querbruch zeigten. In der kalten Luft verwitterten sie, schmolzen aber in der Wärme. Bei der Untersuchung ergaben sie sich als ein zuvor unbekanntes Doppelsalz aus schwefelsaurem Natron und Chlornatrium.

Chlornatron.

Die bleichende und geruchzerstörende Flüssigkeit, welche Labarraque in Gebrauch gebracht hat, und welche man erhält, wenn 15 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron in 40 Th. Wasser aufgelöst und mit so viel Chlorgas gemischt werden, als man von 2 Th. Braunstein und 6 Th. Salzsäure bekommt, ist der Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, um zu erfahren, in welcher Form das Chlor darin enthalten sei, oder, woraus die bleichende Flüssigkeit bestehe. Be-

*) A. a. O. p. 161.

Digitized by Google

kanntlich nehmen die französischen Chemiker an, daſs dieselbe eine Verbindung von Chlor und Natron sei, wonach die bleichende Eigenschaft derselben auf der Reduction des Natrons zu Natrium beruhen muſs, eben so wie dieselbe, beim Bleichen mit Chlorwasser, auf der Reduction des Wassers zu Wasserstoff beruht.

Da indeſs die einfachen Körper sich sehr selten mit den Oxyden verbinden, so haben viele Anstand genommen, dieſs ohne alle weitere Untersuchung anzunehmen, wiewohl es scheint, als sei die Möglichkeit einer solchen Verbindung dadurch erwiesen, daſs das Jod sich mit der Kalk- und Talkerde zu braunen Verbindungen vereinigt, wenn man Jodkalium mit jodsaurer Kalk- oder Talkerde mischt und abdampft. Es ist indeſs bis jetzt noch nicht untersucht, ob dieſs wirklich Verbindungen von Jod mit den oxydirten Metallen sind; sie können eben so gut Gemenge sein von basisch jodsauren Salzen (zu deren Bildung die Jodsäure groſse Neigung hat) mit Jodmetallen, welche doppelt so viel Jod enthalten, als die gewöhnlichen, zumal da ähnliche Verbindungen schon sonst beim Kalium und Natrium bekannt sind. So lange also dieser Umstand nicht ausgemacht ist, können diese farbigen Verbindungen von Jod mit Kalkerde und Talkerde zu keinem Beweise dienen.

Granville hat sich bemüht, diese Frage durch Versuche zu beantworten *). Er übersättigte eine Natronauflösung mit Chlor, und fand, daſs dieselbe die von Labarraque angegebenen Eigenschaften zeigte; als er sie aber abdunstete,

---

*) The quaterly Journal of Scienc. N. S. Tom. I. p. 371.

fand er, daſs das Chlor fort ging, und daſs das zurückbleibende Salz ein Gemenge von chlorsaurem Natron und Kochsalz war. Hieraus schloſs er, daſs in der bleichenden Flüssigkeit nur der Ueberschuſs von Chlor, welchen sie auch ohne alle Gegenwart von Natron enthalten könne, das Bleichende sei.

Faraday hat späterhin bemerkt, Granville habe seinen Entzweck dadurch verfehlt, daſs er die Basis mit Chlor übersättigte und folglich chlorsaures Natron bildete, da doch Labarraque vorschreibe, daſs dieselbe nur mit der aus einer gewissen Quantität Braunstein und Salzsäure entwickelten Menge Chlors gesättigt werden solle. Wenn man dieſs befolgt, wird, nach Faraday, kein chlorsaures Natron gebildet, und die Flüssigkeit hat ganz die bleichende Eigenschaft des Chlors. Wenn dieselbe schnell eingekocht wird, geht kein Chlor fort, und man erhält ein Salz, welches noch den eigenthümlichen Geschmack und die bleichende Kraft der Flüssigkeit besitzt. Wenn man aber die Lösung in einem offenen Gefäſse sich selbst überläſst, so entweicht allmählig Chlor, und es schieſst nur kohlensaures Natron an, was nur davon herzurühren scheint, daſs in dieser Flüssigkeit doppelt kohlensaures Alkali während der Operation entstanden ist, welches, wenn die Flüssigkeit durch freiwillige Verdunstung concentrirt wird, unter Entweichung von Chlor wieder in gewöhnliches kohlensaures Alkali zurückgeht; beim Kochen dagegen wird das Bicarbonat zersetzt und das Chlor bleibt in der Verbindung. Durch diese und einige andere Versuche hat Faraday zu zeigen gesucht, daſs diese Verbindung Aufmerksamkeit verdiene, ohne übrigens eine Ver-

muthung zu äuſsern, wie man ihre Zusammensetzung anzusehen habe.

Phillips *) hat hernach denselben Gegenstand untersucht, und dabei gefunden, daſs man diese neue Verbindung durch Abdunsten bis zur Salzhaut in feinen nadelförmigen Krystallen erhalten könne, welche, wenn sie an der Luft liegen, ihr Chlor verlieren. Er betrachtet diese Krystalle als aus Chlor und kohlensaurem Natron zusammengesetzt.

Dingler, der Sohn, hat in einer sehr weitläuftigen Abhandlung mit weniger Erfahrung als die vorhergehenden Chemiker, und deshalb mit gröſserer Neigung, sich an eine gewisse Meinung festzuhalten, gesucht, den Knoten zu zerhauen, statt ihn aufzulösen **). Er fängt nämlich an, die Sache damit abzumachen: „Unter den einfachen nicht metallischen Körpern haben das Jod und das Chlor die Eigenschaft sich mit den Metalloxyden zu vereinigen und damit salzartige Verbindungen darzustellen. Das Jod verbindet sich wie der Blaustoff geradezu mit den Metalloxyden; diese Verbindungen desselben sind aber noch sehr wenig untersucht. Das Chlor hingegen vereinigt sich mit den Metalloxyden nur dann, wenn diese selbst zuvor eine chemische Verbindung mit Wasser eingegangen haben, oder also im Zustande von Hydraten sind; es behält in seiner Vereinigung mit diesen Körpern seine chemischen Eigenschaften bei u. s. w.“

Was die Jodverbindungen betrifft, so habe ich in dem Vorhergehenden die Möglichkeit ge-

*) Phil. Magaz. and. Ann. of. Phil. I. 376.

**) Dingler's Polytechn. Journ. XXVI. 223.

Digitized by Google

zeigt, daſs sie das, wofür man sie hält, nicht sind. Daſs sich Cyan mit den Metalloxyden verbinde, ist hingegen ein Irrthum, wenn damit nicht solche Verbindungen gemeint sind, in denen sich Cyan zersetzt, die hier indeſs wohl nicht als Beweis angeführt werden können.

Weiterhin äuſsert Dingler folgendes: „Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. entbinden aus dem Chlorkalk reines Chlorgas, welches, wenn ihm keine atmosphärische Luft beigemengt ist, nicht nur vom Wasser, sondern auch von Quecksilber und Kalilauge vollkommen verschluckt wird, und daher weder salzsaures Gas noch Sauerstoff enthält. Das durch Säuren entbundene Gas explodirt auch nicht, wenn man es bis +150° R. erhitzt, und wird nach dem Erhitzen auch wie zuvor von Quecksilber und Kalilauge vollständig absorbirt. Dieſs beweist, daſs die Meinung von Berzelius, der das Kalkchlorür für chlorichtsauren Kalk hält, unrichtig ist; denn wenn dem wirklich so wäre, müſste durch die Säuren aus dem Chlorkalk entweder Chlorgas oder Sauerstoffgas entbunden werden, und dann könnte das Gas von Quecksilber und Kalilauge nur zum Theil absorbirt werden, oder es müſste sich chlorichtsaures Gas entwickeln, welches sich aber beim Erhitzen unter Explosion zersetzt. Auch müſste der Chlorkalk, wenn er ein chlorichtsaures Salz wäre, immer eine sehr beträchtliche Menge salzsauren Kalk enthalten, so daſs er wohl sehr bald an der Luft zerflieſsen würde; er kann aber, wie ich mich überzeugt habe, mehrere Wochen der Luft ausgesetzt werden, ohne so viel Wasser anzuziehen, daſs er wirklich zerflieſst.“

Digitized by Google

Veranlaſst durch die positive Widerlegung, die ich hier von einem jungen Chemiker erhalten habe, der mit den Schwierigkeiten der Entscheidung dieser Sache nicht bekannt zu sein scheint, will ich hier einige Worte über meine Ansichten und meine Gründe für dieselben sagen, obgleich sie schon in mein *Lärbok i Kemien*, 1. *Del. Andr. Upl.* (*Stockholm* 1817) *p.* 489. 628. 631. eingerückt sind, in Folge von Versuchen, die Behufs der Bearbeitung dieses Buches angestellt wurden.

Ich löste in reinem kohlensauren Kali so viel Chlorkalium auf, als dieſs aufnehmen wollte, und leitete durch eine am Ende trichterförmig erweiterte Röhre Chlor in die Flüssigkeit. Nach wenigen Augenblicken begann Chlorkalium niederzufallen, und als der Boden einen Zoll hoch damit bedeckt war, besaſs die Flüssigkeit noch die Eigenschaft, geröthetes Lackmuspapier erst blau zu färben und dann zu bleichen. Ich schied das Salz ab. Es war Chlorkalium, das nur eine Spur von chlorsaurem Kali enthielt. Dieſs letztere Salz ist indeſs bekanntlich so schwerlöslich, daſs es bei seiner Bildung gröſstentheils sich ausscheidet. Folglich hatte sich bei dieser Quantität Chlorkalium nicht mehr chlorsaures Kali gebildet, als in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben konnte, was indeſs so wenig war, daſs es kaum in Betracht kommen konnte. Es hatte sich also hier an dessen Stelle eine andere Verbindung gebildet, die den Sauerstoff enthielt, welchen das Kalium des niedergefallenen Chlorkaliums hatte fahren lassen; und sie muſste sich in der bleichenden Flüssigkeit befinden, deren eigenthümlicher Geruch, Geschmack und bleichende Eigenschaft an chlorichte Säure erinnern, ganz so wie schweflichtsaure und

Digitized by Google

phosphorichtsaure Salze nach der in ihnen enthaltenen Säure schmecken.

Ich nahm nun die bleichende Flüssigkeit, welche vom Chlorkalium getrennt war, und sättigte sie vollständig mit Chlor; jetzt wurde chlorsaures Kali gefällt, das ganz wenig Chlorkalium enthielt.

Hieraus zog ich den Schluſs: daſs wenn man Chlor in eine Auflösung von Kali leite, anfänglich chlorichtsaures Kali gebildet werde, das aufgelöst bleibe, und Chlorkalium, das, sobald die Flüssigkeit mit demselben gesättigt sei, sich ausscheide; daſs die Bildung der chlorichten Säure fortfahre, bis das Alkali zu einem gewissen Grade gesättigt sei, daſs aber, wenn man mehr Chlor hineinleite, um die Basis vollkommen zu sättigen, sich die in dem aufgelösten Salze enthaltene chlorichte Säure, mittelst des durch das Chlor von der Basis abgeschiedenen Sauerstoffs, zu Chlorsäure oxydire, und daſs deshalb in dem Salze, welches sich ausscheide, weit mehr chlorsaures Kali als Chlorkalium enthalten sei.

Da die bleichenden Flüssigkeiten, welche man durch unvollkommne Sättigung von Natron oder Kalk mit Chlor erhält, im Geruch, Geschmack und an bleichender Kraft sich ganz wie das Kalisalz verhalten, dessen Natur ich als unzweideutig ansehe, so schloſs ich der Analogie nach, daſs diese Verbindungen gleichfalls chlorichtsaure seien, die durch vollständige Sättigung der Basis in chlorsaure verwandelt würden.

Ich komme nun zu Dingler's Widerlegung. Wir wollen voraussetzen, daſs meine Ansicht auch für den Chlorkalk richtig sei, und daſs das Chlor, welches von Kalkhydrat absorbirt wird,

Digitized by Google

wirklich in Chlorcalcium und chlorichtsauren Kalk verwandelt werde; dann müssen die Theilchen beider Salze gleichmäſsig vertheilt liegen, und, wenn man eine Säure hinzusetzt, muſs das Calcium in dem Chlorcalcium sich auf Kosten der chlorichten Säure oxydiren, um sich mit der Säure vereinigen zu können, und es muſs folglich Chlor frei werden, gerade so, wie wenn man Schwefelarsenik in kaustischem Kali auflöst und eine Säure hinzufügt, dasselbe sich wiederum niederschlägt, gleich als wenn es bei seiner Auflösung nicht theilweise zersetzt worden wäre. Was ferner den Umstand betrifft, daſs der Chlorkalk nicht an der Luft zerflieſst, was derselbe nach Dingler's Meinung thun müſste, wenn er Chlorcalcium enthielte, so ist dieſs ganz unrichtig, denn es ist ein basisches Salz, da bekanntlich Chlorcalcium sich mit Kalkhydrat zu einem festen Salze vereinigt, welches schwerlöslich ist und erst zerflieſst, wenn es durch die Kohlensäure der Luft neutralisirt worden ist. Man braucht sich nur an das Verhalten der Masse zu erinnern, welche bei der Destillation des Ammoniaks aus Salmiak und kaustischem Kalk zurückbleibt, wenn, wie es gewöhnlich geschieht, der letztere in Ueberschuſs zugesetzt worden ist.

Dingler hat gefunden, daſs der Chlorkalk immer Chlorcalcium und dennoch keinen chlorsauren Kalk enthalte; aber er hat nicht angegeben, wohin seiner Meinung nach der Sauerstoff gegangen sei, der doch nothwendig bei der Bildung des Chlorcalciums abgeschieden worden sein muſs. Er hat ferner gefunden, daſs der Chlorkalk, wenn er destillirt wird, erst Chlor und dann Sauerstoff, nebst ein wenig Chloroxyd liefere, und

er

Digitized by Google

er schlieſst daraus, daſs der Chlorkalk zuerst Chlor verliere, und dann in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk verwandelt werde. Aber in diesem Falle läſst sich nicht einsehen, warum Chlor entweicht, da, wenn die Verbindung Chlorkalk gewesen wäre, kein Grund vorhanden ist, weshalb ein Theil Chlor entweichen und nicht Alles in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk verwandelt werden sollte. Ist dagegen die Verbindung ein Gemenge aus basischem Chlorcalcium und chlorichtsaurem Kalk, so ist klar, daſs das letztgenannte Salz sich in ein chlorsaures verwandelt, und zwar dadurch, daſs ein Theil Chlor entweicht.

Die Entscheidung dieser Frage ist an sich leicht, sobald sie nicht in einen Meinungsstreit übergeht. Ich habe gezeigt, daſs wenn man Chlor mit einer Lösung von Kali verbindet, worin zuvor Chlorkalium bis zur Sättigung aufgelöst ist, die Flüssigkeit wenige Augenblicke hernach durch Absetzung von Chlorkalium trübe wird, und dieses eine ganze Zeit lang fortfährt, ohne daſs chlorsaures Kali gebildet wird. Die bleichende Flüssigkeit, die man bekommt, enthält also, auſser Kali und Chlor, auch Sauerstoff. Aber wie der Sauerstoff darin enthalten sei, läſst sich unmöglich auf eine solche Weise ausmachen, daſs darüber kein Streit entstehen könne. Sicher ist, daſs derselbe entweder mit dem Chlor, oder mit dem Kali, oder mit dem Wasser verbunden ist. Wäre in der Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd mit Chlorkalium gemengt oder verbunden, so müſste dieſs Superoxyd durch hineingebrachtes Silber oder Platin leicht zersetzt werden, besonders so lange ein Ueberschuſs von Alkali in der Flüssigkeit befind-

lich ist; aber dieſs geschieht nicht. Kaliumsuperoxyd geht, wenigstens so weit wir wissen, unzersetzt keine Verbindungen mit andern Körpern ein. Dagegen hat das Chlor einen Oxydationsgrad, welcher, analog der salpetrichten Säure, aus zwei Atomen Chlor und 3 Atomen Sauerstoff besteht, und eine eigene Säure ausmacht; denn diese Verbindung röthet erst Lackmuspapier und bleicht es dann, und aus ihrer analogen Zusammensetzung mit der salpetrichten, phosphorichten und arsenichten Säure läſst sich schlieſsen, daſs sie auch Verbindungen mit Basen eingehen könne, wenn auch nicht direct, doch indirect, wie es auch der Fall mit der salpetrichten Säure ist. Man hat also zwischen den drei Verbindungen zu wählen: Chlorkalium mit Wasserstoffsuperoxyd, Chlor mit Kaliumsuperoxyd, und chlorichte Säure mit Kali, wovon die letzte offenbar die wahrscheinlichste ist.

Damit stimmt auch die Thatsache überein, daſs diese Verbindung, wenn man sie bei Ausschluſs der Luft vorsichtig abdampft, ein eignes krystallisirtes Salz bildet, dessen Auflösung bleichend wirkt. Wird die Lösung gekocht, so erhält man Sauerstoff, der entweicht, und Chlorkalium mit chlorsaurem Kali, welches niederfällt.

Diese Erscheinungen zeigen, daſs die chlorichtsauren Salze unter gewissen Umständen auf zweierlei Art zersetzt werden können, nämlich: *a*) dadurch, daſs sie ihren Sauerstoff abgeben, wie beim Bleichen, oder beim Kochen, wobei dann das Salz in Chlormetall verwandelt wird, und *b*) dadurch, daſs sich von 1 Atom des Salzes der Sauerstoff trennt und 2 Atome desselben in chlorsaures Salz verwandelt. Diese Sauerstoffentwicklung, welche schon Berthollet beobach-

Digitized by Google

tet hat, beweist deutlich, daſs bei der Bildung der bleichenden Flüssigkeit der Sauerstoff darin eine sehr lockere Verbindung eingeht, und daſs dieselbe also etwas anderes als eine bloſse Verbindung von Chlor und Alkali ist.

Bei der Vereinigung von Chlor mit Kalkhydrat kann man nicht mit gleicher Bestimmtheit, wie im vorigen Falle, zeigen, daſs Chlorcalcium gebildet werde, da die Masse in fester Form bleibt. Löst man dieselbe in Wasser, so erhält man, wie bekannt, eine alkalische bleichende Flüssigkeit.

Gay-Lussac zeigte, daſs diese Flüssigkeit die Silberlösung fällt; da er aber annahm, daſs diese Verbindung nichts anderes als Chlorkalk sey, so glaubte er auch, diese Fällung entstehe dadurch, daſs in dem Augenblick der Zersetzung, indem das Chlor den Kalk fahren lasse, Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd, welches aufgelöst bleibt, gebildet werden. Die Gegenwart des letzteren zeigte er dadurch, daſs er die Flüssigkeit abdunstete und den Rückstand erhitzte, wobei Sauerstoff entwickelt wurde und Chlorsilber zurückblieb *). Diese Versuche, welche im Jahre 1819 bekannt gemacht wurden, sind nebst denen, welche ich vorhin anführte, die einzigen, welche, so viel ich weiſs, angestellt worden sind, um die Frage zu entscheiden. Ich will nun einige Versuche anführen, die ich gelegentlich angestellt habe.

Aus dem, was Gay-Lussac angenommen hat, scheint zu folgen, daſs, wenn die Auflösung des Chlorkalks mit salpetersaurem Silber in Ueber-

*) Ann. de Ch. et de Ph. XI. 109.

Digitized by Google

ſchuſs versetzt worden ist, alles Chlor in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd verwandelt sein, und die Flüssigkeit ihr Bleichvermögen verloren haben müsse. Dieſs zu untersuchen schien mir leicht zu sein. Ich löste also Chlorkalk in Wasser und fällte die Lösung mit neutralem salpetersauren Silberoxyd. Der Niederschlag war schwarz, indem die überschüssige Basis Silberoxyd gefällt hatte. In dem Maaſse, als der Ueberschuſs an Basis auf diese Weise abnahm, wurde die Flüssigkeit immer mehr und mehr bleichend, und zuletzt entstand in einem Augenblick ein heftiges Aufbrausen, es entwickelte sich Sauerstoffgas, und die bleichende Kraft war verschwunden.

Es war also klar, daſs der erste Niederschlag Chlorsilber enthielt, das von dem Sauerstoffe, welcher sich nun entwickelte, abgeschieden war. Wiewohl diese Erscheinung zu beweisen schien, daſs die Lösung etwas anderes als Chlorsilberoxyd enthielt, so lieſs sich doch nicht leicht entscheiden, ob dieſs ein Oxydationsgrad des Chlors oder Wasserstoffsuperoxyd war, auf welche beide das Silberoxyd zersetzend wirken könnte. Wasserstoffsuperoxyd reducirt bei seiner Zersetzung das Silberoxyd; ich wusch daher den schwarzen Niederschlag gut aus und übergoſs ihn dann mit Salzsäure, um hernach mit Ammoniak das Chlorsilber von dem reducirten Silber zu trennen; aber die Salzsäure verwandelte die schwarze Masse augenblicklich in Chlorsilber, unter Entwicklung von ein wenig Chlor. Es war dieſs also nicht reducirtes Silber, sondern gerade im Gegentheil Silbersuperoxyd.

Ich versuchte nun den Chlorkalk mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Bleioxyd

Digitized by Google

zu fällen. Dieſs fällte im Augenblick eine weiſse Masse, die bald anfing gelb zu werden. Ich setzte sogleich das Bleisalz in Ueberschuſs hinzu; die Masse wurde dick wie ein Brei gefällt; sie war im ersten Augenblick weiſs, fing aber schnell an gelb zu werden. Dieselbe wurde auf ein Filtrum gebracht, und das Durchgegangene, das nun Bleisalz in Ueberschuſs enthielt, bleichte eben so wie zuvor, nur schneller. Die Masse auf dem Filtrum wurde fortwährend dunkler und zuletzt braun. Diese allmählige Oxydation des ausgefällten basischen Bleisalzes bliebe unerklärlich, wenn die Fällung von Chlorblei, die sogleich und in so groſser Menge geschieht, dadurch entstände, daſs das Chlor bei seiner Verbindung mit Bleioxyd sogleich in Chlorblei und chlorsaures Bleioxyd verwandelt würde.

Es ist klar, daſs, nachdem die Fällung von Chlorblei geschehen ist, die Lösung noch eine oxydirende Substanz enthält, welche ihre oxydirende Wirkung auf das Bleioxyd fortwährend ausübt. Bei diesem Versuche entstand keine Entwicklung von Sauerstoffgas, aber die filtrirte, bleichende Flüssigkeit trübte sich allmählig, wurde sauer und setzte einen braunen Niederschlag ab, während Chlor in derselben frei wurde. Diese Entbindung von Chlor in der Flüssigkeit, während Bleisuperoxyd ausgefällt wird, kann wohl schwerlich als eine Folge der anwesenden Salpetersäure erklärt werden, daſs nämlich das Bleioxyd (wenn man dasselbe als mit Chlor verbunden in der Flüssigkeit annimmt), etwa auf Kosten der Salpetersäure des überschüssig zugesetzten neutralen Bleisalzes sich zu Superoxyd oxydirt und das Chlor habe fahren lassen; auch kann man wohl

nicht annehmen, daſs dieſs auf Kosten des Wassers oder eines Theils des im salpetersauren Bleioxyd enthaltenen Bleioxyds geschehen sei; denn alsdann hätten Salzsäure und Chlorblei entstehen müssen. Dagegen kann dieſs nur dadurch geschehen sein, daſs das Bleioxyd, sowohl das des salpetersauren als des chlorichtsauren Salzes, die chlorichte Säure zu Chlor reducirte, während es sich selbst überoxydirte.

So weit ich gegenwärtig sehe, ist diese Thatsache entscheidend. Da das Bleisuperoxyd kein Sauerstoffgas, sondern Chlor aus der Flüssigkeit entwickelte, so ist klar, daſs das, wodurch bei dem früheren Versuche das Silberoxyd in Superoxyd verwandelt wurde, kein Wasserstoffsuperoxyd war.

Ich mischte nun Chlorkalk mit Wasser und setzte darauf Salpetersäure zu, bis die Masse sich ganz aufgelöst hatte. Sie roch durchaus nicht nach Chlor, bleichte eingetauchtes Lackmuspapier augenblicklich, und schmeckte vollkommen wie chlorichtsaures Kali. Auf die Haut gebracht, gab diese Flüssigkeit einen eigenen Geruch, ganz gleich mit dem, welchen Wasserstoffsuperoxyd entwickelt. Ich lieſs deshalb einen Tropfen von derselben auf der Hand eintrocknen, aber derselbe erzeugte nicht den milchweiſsen Fleck, den Wasserstoffsuperoxyd hervorbringt. Es ist also ziemlich sicher, daſs die bleichende Substanz darin nicht Wasserstoffsuperoxyd ist, wiewohl dieſs auf dieselbe Weise bleicht, nämlich vermöge einer Oxydation.

Diese völlig neutrale Auflösung roch nicht im geringsten nach Chlor. Ein Tropfen neutrales, salpetersaures Silberoxyd fiel darin als ein

weiſser Klumpen nieder. Ich mischte sie darauf auf einmal mit einem Ueberschuſs des Silbersalzes (das Salz war eingetrocknet und wieder aufgelöst worden); es entstand ein farbloser Niederschlag, und die Flüssigkeit roch nicht im geringsten nach Chlor. Sie wurde schnell filtrirt; sie ging schnell durch's Filtrum, schmeckte zugleich nach Silber und chlorichter Säure, und bleichte eben so schnell und vollkommen wie vor der Fällung *). Sie begann aber bald trübe zu werden, es fällte sich Chlorsilber, und es bildete sich chlorsaures Silberoxyd, in demselben Verhältnisse als die bleichende Kraft abnahm; zuletzt wurde sie wieder klar, reagirte sauer auf Lackmus, ohne zu bleichen und ohne nach Chlor zu riechen.

Als die Flüssigkeit mit Silberoxyd gemischt war, zersetzte sich also das chlorichtsaure Salz unter Entwicklung von Sauerstoffgas; als dieselbe aber keinen Bestandtheil enthielt, der desoxydirend wirken konnte, zerfiel dieses Salz in ein Atom Chlorsilber, welches sich niederschlug, und in zwei Atome chlorsaures Silberoxyd, welche aufgelöst blieben.

Aus dem Angeführten ist folglich klar, daſs Gay-Lussac's Versuch in seinem Endresultat richtig ist, daſs aber derselbe keinesweges beweist, daſs das Chlorsilber, welches beim ersten Vermischen von Chlorkalk mit salpetersaurem Silber-

*) Bei der Anstellung dieses Versuches kann man sich am besten der Silberlösung bedienen, um zu bestimmen, wann die Auflösung neutral sei; denn so lange der Silberniederschlag gefärbt ist, enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuſs von Kalk, und wenn dieselbe nach geschehener Fällung nach Chlor riecht, enthält sie Säure in Ueberschuſs.

oxyd niederfällt, nur von dem in der Flüssigkeit aufgelösten Chlorkalk und nicht von dem in ihr enthaltenen Chlorcalcium herrühre.

Wenn vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirte chlorichtsaure Kalkerde mit salpetersaurem Bleioxyd in Ueberschuſs gefällt wird, so entsteht augenblicklich ein Magma von weiſsem Chlorblei, das schnell sich überoxydirt, und die farblos durchgegangene bleichende Flüssigkeit wird schnell gelb, und fängt an nach Chlor zu riechen, sobald sie sich durch braunes Bleioxyd trübt.

Ich glaube durch diese Versuche, so weit es für jetzt möglich ist, bewiesen zu haben, daſs, wenn Chlor auf nassem Wege mit einer oxydirten Basis vereinigt wird, dieselbe Zersetzung wie bei Verbindung des Schwefels mit einer Salzbasis entsteht, nur daſs, statt der Schwefel unterschweflichte Säure und Schwefelmetalle bildet, das Chlor ein Chlormetall und einen niederen Oxydationsgrad als die Chlorsäure bildet, welcher sich mit dem Oxyde zu einem Salz verbindet. Dieſs Salz besitzt eine groſse Neigung, Sauerstoff abzugeben, und dadurch hat es die ausgezeichnete Bleichkraft. Wenn dasselbe mit gewissen organischen Körpern zusammenkommt, so oxydirt und zerstört es dieselben, wodurch es selbst in Chlormetall verwandelt wird. Von einigen electronegativen Metalloxyden, welche das Wasserstoffsuperoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzen, wird auch dieses Salz unter Sauerstoffentwickelung in Chlormetall verwandelt, und da die Cohäsion der Verbindungen zu Hülfe kommt; d. h. da der Unterschied in der Löslichkeit des Chlormetalls und des chlorsauren Salzes sehr groſs ist; so wird

Digitized by Google

dasselbe allmählig von selbst in chlorsaures Salz und Chlormetall zersetzt.

Welcher Oxydationsgrad dieſs sei, entscheiden die Versuche nicht; da aber das Chloroxyd nicht bleicht, Verbindungen von einem Atome Chlor sowohl mit einem Atome als mit zwei Atomen Sauerstoff bis jetzt nicht bekannt sind, so bleibt, wiewohl ich die Möglichkeit nicht längnen will, daſs die bleichenden Verbindung ein solches Oxyd enthalten können, nur die Annahme übrig, daſs es die Verbindung von 2 Atomen Chlor mit 3 Atomen Sauerstoff sei, welche, wegen ihrer analogen Zusammensetzung mit der salpetrichten und phosphorichten Säure, chlorichte Säure genannt werden kann, und von welcher man annehmen darf, daſs sie Verbindungen mit Basen einzugehen vermag.

Eine Thatsache, die gegen diese Ansicht zu sprechen scheint, ist gewiſs die, daſs die bleichenden Verbindungen, wie man weiſs, sowohl durch die Kohlensäure der Luft, als auch durch einen Strom von kohlensaurem Gas sich vollständig zersetzen lassen, unter Entwicklung von Chlor, das langsam, aber vollständig entweicht. Man könnte glauben, daſs, wenn man auch die leichte Zersetzbarkeit des chlorichtsauren Salzes zugäbe, doch das Chlormetall nicht zersetzt werden würde. Aber jedes frei werdende Atom der chlorichten Säure oxydirt einen Theil des Metalls im Chlormetall, und die Kohlensäure bildet so ein Bicarbonat, das vom Chlor nicht zersetzt wird; sobald das auf diese Weise ausgeschiedene Chlor entweichen kann, geht die Zersetzung ununterbrochen fort. Auf gleiche Weise kann man ein auf nas-

Digitized by Google

sem Wege in kaustischem Kali aufgelöstes Schwefelarsenik oder Schwefelzinn durch kohlensaures Gas ausfällen, wenn man dasselbe lange in die Flüssigkeit leitet, ohne daſs man die geringste Spur von der arsenichten Säure oder dem Zinnoxyd wahrnimmt, womit das Kali verbunden gewesen ist, weil diese die Basis oxydiren, mit der sich die Kohlensäure verbinden soll.

Jodichtsaures Natron.

Mitscherlich *) hat eine neue Verbindung von Natron mit Jod entdeckt, deren Verhalten zeigt, daſs sie weder Jodnatrium noch jodsaures Natron ist, die aber entweder ein Doppelsalz von beiden oder jodichtsaures Natron sein muſs. Man löst Jod in kaustischem Natron auf, bis sich die Auflösung eben zu färben anfängt, und läſst sie dann an einer warmen Stelle freiwillig verdunsten. Es setzen sich nach und nach sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche ab, die sich im polarisirten Licht als einaxig verhalten, und sich in kaltem Wasser unverändert auflösen, sich aber beim Uebergieſsen mit wenigem und heiſsem Wasser auf die Weise zersetzen, daſs sich Jodnatrium auflöst und jodsaures Natron ungelöst bleibt. Krystalle von jodsaurem Natron, bei $+5^\circ$ angeschossen, verwandeln sich, wenn sie mit einer concentrirten Auflösung von Jodnatrium unter $+15^\circ$ übergossen werden, nach und nach in dieses Salz. Ueber $+15^\circ$ geschicht es nicht. Bei Bestimmung der Natur dieses Salzes zeigten sich Schwierigkeiten. Mitscherlich hält dasselbe für jodichtsaures Natron, aus dem Grunde, weil, wenn seine Auflösung mit einer zur Sättigung des Natrons nicht zureichenden

*) Poggend. Annalen XI. 162.

Menge Salzsäure vermischt wird, sich Jod niederschlägt und Jodsäure frei wird, in Folge einer ähnlichen Zersetzung, wie die unterschweflichte Säure beim Freiwerden aus Verbindungen erleidet. Dieſs läſst sich jedoch so erklären, daſs zugleich Jodwasserstoffsäure und Jodsäure frei werden, und erstere eine gewisse Menge von letzterer zersetzt. Will man dagegen annehmen, daſs dieses Salz ein Doppelsalz von Jodnatrium mit jodsaurem Natron sei, so haben wir zwar keine Beispiele von gleicher Art aufzuweisen, aber zur Stütze einer solchen Vermuthung fehlen uns doch nicht Beispiele von Doppelsalzen aus Haloïdsalzen und Sauerstoffsalzen (Jodquecksilber und salpetersaures Quecksilber) oder aus Sauerstoffsalzen und Schwefelsalzen (Salpeter mit wolframschwefligem Schwefelkalium). Auch fand Mitscherlich, daſs, beim Vermischen der Auflösung dieses Salzes mit einem Barytsalze, jodsaurer Baryt niederfiel und Jodbaryum in der Auflösung blieb. Der relative Gehalt der Bestandtheile dieses Salzes würde die Frage entscheiden können.

Neue Form von Borax.

Payen *) hat gezeigt, daſs der Borax, wenn er aus einer warmen Auflösung anschieſst, eine andere Krystallform, als die gewöhnliche, annimmt, und eine andere Portion Krystallwasser enthält. Seine Krystallform gehört dann zu dem regulären System und ist octaëdrisch, und sein Wassergehalt beträgt 30 Procent, was 5 Atome ausmacht.

Oxydation durch chlorichtsauren Kalk.

Die Wirkungen des chlorichtsauren Kalkes als Oxydationsmittels sind von Dingler d. j. **) untersucht worden. Derselbe hat gezeigt, daſs

---

*) Journ. de Ch. med. III. 594.

**) Dingler's polytech. Journal XXVI. 231.

Digitized by Google

jenes Salz den Phosphor und Schwefel sehr rasch zu Säuren oxydirt, die sich dann mit der Kalkerde vereinigen. Kohle wirkt nicht darauf. Zink, Eisen und Quecksilber werden davon oxydirt; Zinn, Kupfer und Silber, selbst in zertheiltem Zustand, werden davon nicht verändert. Ammoniak wird davon, besonders bei gelindem Erwärmen, unter Entwickelung von Stickgas und Bildung von Chlorcalcium zersetzt. Chromoxydulhydrat wird davon allmählig in braunes Oxyd und Säure verwandelt. Manganoxydul, Nickeloxyd und Kobaltoxyd werden davon höher oxydirt, Kupferoxyd dagegen nicht, aber sowohl dieses als die Superoxyde von Kobalt und Nickel bewirken in dem überschüssigen Chlorkalk eine Entwickelung von Sauerstoffgas, wodurch dieser nach und nach in Chlorcalcium verwandelt wird, ganz ähnlich, wie sich jene Oxyde zum Wasserstoffsuperoxyd verhalten. Dagegen fand Dingler, daſs die chlorichtsaure Talkerde das Kobaltoxydhydrat nur in das grüne Oxyd verwandelt, und vom Hydrat des Nickeloxyds wurde dadurch ein blaues Oxyd erhalten, welches er für ein zwischen dem Oxyd und dem Superoxyd liegendes Oxyd hält. Da das Superoxyd eine anomal geringe Menge Sauerstoff mehr als das Oxyd enthält, so würde eine Zwischenstufe zwischen beiden um so interessanter sein, wenn sich ihre Existenz bestätigte.

Alle Metallsalze, deren Basen Superoxyde bilden können, werden vom Chlorkalk zersetzt, und ihre Base in Superoxyd umgewandelt, z. B. die Salze von Blei, Kobalt, Nickel u. s. w.

Noch eine andere oxydirende Einwirkung dieses Salzes soll man in den englischen Kohlengru-

Digitized by Google

ben beobachtet haben *), indem man vermittelst desselben das brennbare Gas, welches die Grubenluft explodirend macht, zerstört haben will. Indessen möchten doch wohl noch neue Versuche nöthig sein, bevor man die Angaben hierüber für zuverlässig halten kann.

Gewinnung von Bittersalz.

Herrman **), der Vorsteher der bekannten chemischen Fabrik zu Schönebeck, fand, daſs die Mutterlauge von der daselbst versottenen Salzsohle, nach der Krystallisation des Kochsalzes, ein in Wasser sehr leichtlösliches Doppelsalz von schwefelsaurer Talkerde und schwefelsaurem Kali gibt, welches für sich wenig anwendbar ist, dessen beide Bestandtheile aber Absatz haben könnten. Um sie zu trennen, löst er in der geringsten Menge Wassers 2 Th. vom Doppelsalz und 1 Th. Kochsalz auf, und setzt die Auflösung im Winter einer niedrigeren Temperatur aus, wodurch schwefelsaures Natron anschieſst. Aus der Mutterlauge erhält man nachher durch Abdampfen schwefelsaures Kali, und aus der zuletzt zurückbleibenden salzsauren Talkerde gewinnt man schwefelsaure Talkerde, wenn man sie mit schwefelsaurem Natron versetzt, und bei einer Temperatur von höchstens +50° abdampft. Es setzt sich dann Kochsalz ab, das man in dem Maaſse, als es sich bildet, wegnimmt. Die Mutterlauge gibt beim Erkalten krystallisirte schwefelsaure Talkerde.

Phosphorsaure Talkerde.

Graham ***) hat die verschiedene Löslichkeit der phosphorsauren Talkerde in warmem und

*) Journ. de Ch. med. III. 585.

**) Poggend. Annalen XI. 249.

***) Phil. Mag. and Ann. of Phil. II. 20.

Digitized by Google

kaltem Wasser untersucht, und hat gefunden, wie wir schon oben bei mehreren phosphorichtsauren Salzen gesehen haben, daſs ihre in der Kälte gesättigte Auflösung sich beim Kochen trübt, und ganz viel Salz absetzt. Er fand, daſs 1000 Th. Wasser von +7° können 1,47 Th. Salz, 100 Th. kochendes Wasser dagegen nur 0,9 Th. aufgelöst behalten. Die Eigenschaft, beim Kochen an Auflöslichkeit zu verlieren, welche viele Körper haben, scheint in einigem Zusammenhang mit der Eigenschaft zu stehen, bei höheren Temperaturen ein Verglimmen zu zeigen, und nachher auf nassem Wege weit weniger von Reagentien afficirt zu werden.

Chlorberyllium.

H. Rose *) erhielt Chlorberyllium, als er über ein, in einer Porzellanröhre glühendes Gemenge von Beryllerde und Kohlenpulver trocknes Chlorgas leitete. Das gebildete Chlorberyllium setzte sich in der Vorlage in weiſsen, glänzenden, schneeartigen Flocken ab. In der Wärme schmilzt es zu einem braunen Liquidum und sublimirt sich dann unverändert. In Wasser löst es sich mit Entwickelung von Wärme auf.

Chloraluminium.

Wöhler **) hat die Bildung des Chloraluminiums und dessen Eigenschaften beschrieben. Reine, von basischem Salz freie Thonerde wird mit Kohlenpulver, Zucker oder Oel zu einem Teig vermischt, dieser in einem bedeckten Tiegel verkohlt, dann die kohlehaltige Thonerde in eine Porzellanröhre gebracht, und diese glühend gemacht, während man einen Strom von getrocknetem Chlorgas darüber leitet. Es ist dieſs die

*) Poggend. Annalen IX. 39.

**) A. a. O. XI. 148.

Digitized by Google

von Oersted zuerst aufgefundene Methode, die man nachher bei so vielen anderen Gelegenheiten mit Vortheil angewendet hat. Das andere Ende der Röhre mündet luftdicht in einen trocknen, gläsernen Recipienten; man läſst von diesem Ende der Röhre nur ein ganz kurzes Stück aus dem Ofen reichen, damit es nicht so leicht von dem Chloraluminium verstopft werde. Man erhält das Chloraluminium in Gestalt einer blaſs grüngelben, grobblättrig krystallinischen, halb durchsichtigen Masse sublimirt, die in der Luft stark raucht und schnell zerflieſst. In Wasser löst es sich mit starker Wärmeentwickelung auf. Für sich erhitzt, sublimirt es sich, ohne zu schmelzen, sintert aber da, wo es sich sublimirt, halbgeschmolzen zusammen. In Steinöl verändert es sich nicht, schmilzt aber darin beim Erhitzen zu einer braunrothen Flüssigkeit, in der man Kalium, ohne Zersetzung, schmelzen kann. Als Wöhler einen Strom von getrocknetem Schwefelwasserstoffgas durch eine Retorte leitete, worin Chloraluminium langsam sublimirt wurde, so vereinigten sich beide, und bildeten theils durchsichtige, weiſse, perlmutterglänzende Krystallschuppen, theils eine weiſse, geschmolzene, spröde Masse. Versucht man nachher diese Verbindung zu sublimiren, so wird das Schwefelwasserstoffgas zum Theil wieder ausgetrieben. In der Luft zerflieſst diese Verbindung, unter Ausdunstung von Schwefelwasserstoffgas, und in Wasser löst sie sich mit rascher Entbindung dieses Gases auf. Salzsäuregas wird von Chloraluminium nicht absorbirt.

Mit Jod lieſs sich das Aluminium nicht vereinigen, als das Metall in Jodgas geglüht wurde; und als Jod in Gasform durch ein glühendes Ge-

Digitized by Google

menge von Thonerde und Kohle geleitet wurde, entstand, wahrscheinlich durch Entzündung von gebildetem Kohlenoxydgas mit atmosphärischer Luft im Apparat, eine Explosion, wodurch die Vorlage zerschmettert, und die Masse aus der Röhre geworfen wurde.

Schwefelsaure Thonerde.

Maus *) hat gezeigt, daſs der sogenannte neutrale Alaun, der entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Alaun so lange Alkali setzt, als sich noch der gebildete Niederschlag wieder auflöst, ein Thonerdesalz enthält, worin der Sauerstoff der Schwefelsäure das Doppelte von dem der Thonerde beträgt, $\dddot{Al}\,\dddot{S}^2$. Dieses Salz erhält man auch, wenn man eine concentrirte Auflösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde mit basisch schwefelsaurer Thonerde digerirt, wodurch sich die letztere auflöst; beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein gummiähnliches Salz, ganz ähnlich der schon vorher bekannten schwefelsauren Beryllerde auf derselben Sättigungsstufe. Durch Verdünnung mit Wasser und auch durch Kochen der Auflösung wird es zersetzt. Es bildet Doppelsalze, die aber keine Neigung zum Krystallisiren haben. Mit Selensäure hat Maus ein entsprechendes Thonerdesalz hervorgebracht.

Mangansuperfluorid.

Wöhler **) fand, daſs wenn man mineralisches Chamäleon mit Fluſsspathpulver und concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure vermischt, und in einer Platinretorte destillirt, ein Gas übergeht, welches aus 1 Atom Mangan und 5 Atomen Fluor besteht; es hat eine grüngelbe Farbe

*) Poggend. Annalen XI. 80.

**) A. a. O IX. 119.

Digitized by Google

Farbe, so lange es nicht mit feuchter Luft in Berührung ist; in der Luft aber verwandelt es sich in einen purpurrothen Dampf. Es löst sich mit purpurrother Farbe in Wasser auf, welche Auflösung aber beim Abdampfen keine Mangansäure gibt, weil die Fluorwasserstoffsäure davon zersetzt wird, sich Sauerstoffgas entwickelt, und nach dem Eintrocknen eine schwarze glänzende Masse zurückbleibt, aus der Wasser Manganfluorür auszieht und ein schwarzes basisches Salz zurückläſst.

Superchlorid.

Dumas hat die Darstellung des Mangansuperchlorids (Jahresb. 1828. pag. 112.) näher beschrieben *); er erhält dasselbe auf die Weise, daſs er mineralisches Chamäleon in einem Ueberschuſs von Schwefelsäure auflöst, diese Auflösung in einen geeigneten Gasentwicklungsapparat gieſst, und dann nach und nach in kleinen Antheilen geschmolzenes Kochsalz hinzubringt. Das Superchlorid entwickelt sich als ein gelbgrünes Gas, welches, bis zu —15° bis 20° abgekühlt, sich zu einer braungrünen Flüssigkeit condensirt. In feuchter Luft wird es purpurroth, indem sich Salzsäure und Mangansäure bilden; von Wasser wird es mit rother Farbe aufgelöst, und die Salzsäure läſst sich daraus durch salpetersaures Silber niederschlagen. Beim Sättigen der Auflösung mit Basen entstehen Chlormetalle und mangansaure Salze.

Schwefelsaures Eisenoxyd.

Maus **) hat gefunden, daſs das Eisenoxyd mit der Schwefelsäure ein Salz bildet, worin die Säure zweimal den Sauerstoff der Base enthält, und welches entsteht, wenn eine concentrirte Auf-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 81.

**) Poggend. Annalen XI. 75.

löſung vom neutralen Salz mit dem baſiſchen oder mit Eiſenoxydhydrat digerirt wird. Es trocknet zu einer gelbbraunen gummiartigen Maſſe ein. Der gelbe Ueberzug auf gewöhnlichem Eiſenvitriol ist, nach Maus, dieſelbe Verbindung. Dieſes Salz wird durch Auflöſung, und noch vielmehr durch Kochen zerſetzt. Es beſteht ungefähr aus gleichen Theilen Säure und Baſe, $\dddot{\text{Fe}}\dddot{\text{S}}^2$. — Es ist ſchon lange bekannt, daſs dieſes Salz als Mineral und in rothen Kryſtallen angeſchoſſen in der Fahluner Grube vorkommt. — Mit Kali und Ammoniak gibt es Doppelſalze, die man erhält, wenn man zu der concentrirten Auflöſung des neutralen Oxydſalzes kauſtiſches Kali oder Ammoniak miſcht, ſo lange ſich der gebildete Niederſchlag wieder auflöst; es ſchlägt ſich hierbei ein gelbbraunes, kryſtalliniſches Salz nieder. Man erhält es regelmäſsig angeſchoſſen, wenn man einen Theil des neutralen Eiſenoxydſalzes unzerſetzt läſst, worauf beim freiwilligen Verdunſten der Auflöſung kurze, ſechsſeitige Prismen mit quer abgeſtumpften Enden anſchieſsen. Dieſes Salz enthält Kryſtallwaſſer, welches bei gelinder Hitze weggeht, ohne daſs dabei die Kryſtalle Glanz und Geſtalt verlieren. Für dieſe Salze, die beide dieſelbe Form haben, fand Maus folgende Zuſammenſetzung:

	Kaliſalz	Ammoniakſalz	At.
Eiſenoxyd	20,8	23,75	2
Alkali	23,1	10,30	1
Schwefelſäure	41,7	49,20	4
Waſſer	14,4	16,75	6

was die Formeln $2\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}}+\dddot{\text{Fe}}\dddot{\text{S}}^2+6\dot{\text{H}}$ und $2\text{NH}^3\dddot{\text{S}}+\dddot{\text{Fe}}\dddot{\text{S}}^2+6\dot{\text{H}}$ gibt. Hier trifft alſo daſſelbe, wie bei dem Ammoniakalaun, ein, daſs das Ammo-

niaksalz, mit einer gleichen Anzahl von Wasseratomen, mit dem Kalisalz isomorph ist, während dagegen das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak, welches mit dem schwefelsauren Eisenoxydulkali isomorph ist, ein Atom Wasser mehr enthält, als das letztere; ein Umstand, der groſse Aufmerksamkeit verdient.

Cyaneisenkalium.

Gautier *) hat eine Verbesserung in der Bereitung von Cyaneisenkalium angegeben, die zum Endzweck hat, bei der Gewinnung dieses Salzes durch Glühen mehr Cyan zu bilden, als es der Stickstoffgehalt der thierischen Stoffe möglich macht. Er vermischt genau zusammen 3 Th. coagulirtes trocknes Blut, 1 Th. Salpeter und $\frac{1}{30}$ vom Gewicht des Blutes Hammerschlag (Eisenoxyd-Oxydul), und glüht diese Masse in einem bedeckten Gefäſse, bis alle Entwickelung von Rauch aufgehört hat. Die Masse, die sich nachher gern in der Luft entzündet, wird befeuchtet und in Wasser aufgelöst; die Auflösung gibt alsdann zuerst Krystalle von zweifach-kohlensaurem Kali (?) **), und hernach beim Abdampfen der Mutterlauge Krystalle von Cyaneisenkalium, welches man durch Umdestilliren reinigt. Was den zugesetzten Eisengehalt betrifft, so soll dieſs wahrscheinlich $\frac{1}{30}$ vom Gewicht des nicht coagulirten Blutes sein, denn sonst möchte seine Menge wohl gar zu unbedeutend sein; da aber das Cyaneisen im Doppelsalze gewöhnlich immer beim Glühen zu Kohleneisen zerstört wird, so wird wohl auf

*) Journ. de Pharm. XIII. 14.

**) Dieses Salz könnte aus cyansaurem Kali entstehen, welches sehr wahrscheinlich in diesem Falle gebildet wird; wenigstens erhält man dasselbe, wenn man Salpeter mit überschüssiger thierischer Kohle glüht. W.

dieſe Weiſe durch den Zuſatz des Eiſens vor dem Glühen wenig gewonnen, wiewohl es ſonſt wohl möglich iſt, daſs die Anwendung des Salpeters einen weſentlichen Einfluſs auf die Bildung von Cyan haben kann.

Schwefelſaures Bleioxyd.

Biſchof *) hat Verſuche über die Löslichkeit des ſchwefelſauren Bleioxyds angeſtellt, welches gewöhnlich niemals vollſtändig bei der doppelten Zerſetzung mit ſchwefelſauren Salzen ausgefällt wird. Er fand, daſs das ſchwefelſaure Bleioxyd in mehreren dieſer Salze, und ſelbſt in Salpeterſäure auflöslich iſt. Bei + 12° wird 1 Th. geglühtes ſchwefelſaures Blei von 172 Th. Salpeterſäure von 1,144 ſpec. Gew., von 969 Th. ſalpeterſaurer Ammoniakauflöſung von 1,29 ſpec. Gew., und von 47 Th. eſſigſaurem Ammoniak von 1,036 ſpec. Gew. aufgelöſt. Das Löſungsvermögen der Salpeterſäure vermindert ſich nicht durch Verdünnung, aber aus allen dieſen Auflöſungen wird das Blei ziemlich vollſtändig von überſchüſſig zugeſetzter Schwefelſäure gefällt, (es iſt nämlich bekannt, daſs ein Gemenge von Salpeterſäure und Schwefelſäure nicht einmal metalliſches Blei angreift), ſo daſs die Anwendung der Schwefelſäure vor dieſen Salzen den Vorzug verdient. Biſchof erinnert dabei an die mögliche Anwendung des eſſigſauren Ammoniaks bei chemiſchen Analyſen, um vermöge ſeines Auflöſungsvermögens für das ſchwefelſaure Blei dieſes von anderen Niederſchlägen, von denen man es trennen wollte, zu ſcheiden.

Chromſaures Bleioxyd.

Boutron-Charlard **) hat ein ſehr ſchö-

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 228.

**) Journ. de Pharm. XIII. 223.

Digitized by Google

nes Chromgelb untersucht, welches unter dem Namen Jaune de Cologne für einen niedrigeren Preis, als das gewöhnliche Chromgelb, verkauft wurde. Er fand, daſs es aus 7 Th. Gyps, 1 Th. schwefelsaurem Blei und 2 Th. chromsaurem Blei bestand, und leicht dadurch nachgemacht werden konnte, daſs fein zertheilter, reiner und weiſser Gyps in einer Auflösung von chromsaurem Kali aufgeschlämmt, und dieses dann durch ein Bleisalz niedergeschlagen wurde. Diese Farbe ist eben so tief gelb, und deckt eben so gut wie das reine Bleisalz.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

Menigaut *) hat Versuche über die Zusammensetzung des basischen Salzes, welches aus salpetersaurem Wismuthoxyd gefällt wird, so wie auch über die relativen Mengen von Wismuthoxyd und Säure, die in der Auflösung bleiben, angestellt. Er fand, daſs 100 Th. basisches Salz, zuvor bei +100° getrocknet, im Glühen, auf 92 Gran 13,5 Gr. Salpetersäure verloren, was mit einem solchen Verhältniſs übereinstimmt, daſs die Säure darin 4 Mal so viel Basis, als in dem neutralen Salze aufnimmt, $=\overset{...}{Bi}{}^4\overset{.....}{N}{}^3$; er nahm aber dabei das Salz für wasserfrei an, was es sicher nicht ist. In der Auflösung fand er 4 At. Salpetersäure auf ein Atom Wismuthoxyd.

Salpetersaures Quecksilber u. Chlorquecksilber.

In dem vorhergehenden Jahresbericht, p. 154., führte ich die Versuche von **Mitscherlich** d. j. und **Soubeiran** über mehrere Quecksilbersalze mit Salpetersäure und Chlor an. Ich habe hier nur noch zu bemerken, daſs **Mitscherlich** späterhin die ausführlicheren Versuche, aus denen damals die Resultate in die deutsche Ausgabe

*) A. a. O. p. 7.

Digitized by Google

meines Lehrbuchs der Chemie aufgenommen wurden, bekannt gemacht hat *), und daſs Soubeiran in einer späteren Notiz **) darauf besteht, durch erneuerte Versuche diejenigen seiner Resultate, die von denen Mitscherlich's abweichen, bestätigt gefunden zu haben.

Chlorsilber-Natrium.

Wetzlar ***) hat gefunden, daſs friſch gefälltes Chlorsilber in den concentrirten und warmen Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorcalcium auflöslich ist. Durch Verdünnung werden sie wieder zersetzt. Wird die mit Chlorsilber gesättigte Auflösung von Chlornatrium in der Wärme abgedampft, so schieſsen daraus würfelförmige Krystalle an, die Chlorsilber enthalten. Ob diese bloſs aus einer isomorphen Zusammenkrystallisation bestehen (wir haben oben, p. 134., gesehen, daſs wasserfreie Silber- und Natriumsalze isomorph sind), oder ob sie eine bestimmte Verbindung bilden, konnte nicht entschieden werden, da die Resultate der Analyse in den Verhältnissen variirten. Diese Auflösungen von Chlorsilber werden nicht von Eisenoxydulsalzen gefällt, und nicht vom Sonnenlicht geschwärzt.

Salpetersaures u. schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak.

Mitscherlich d. j. †) hat zwei in Wasser leichtlösliche, basische Salze von Ammoniak und schwefelsaurem und salpetersaurem Silberoxyd beschrieben, welche entstehen, wenn die Auflösung des neutralen Silbersalzes mit Ammoniak versetzt, und im Dunkeln abgedampft wird; im Tageslichte schwärzt sie sich. Diese Salze sind

*) Poggend. Annal. IX. 387.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 220.

***) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 371.

†) Poggend. Annal. IX. 413.

Digitized by Google

in der Luft unveränderlich, wenn sie nicht vom Lichte getroffen werden, und lösen sich wieder sehr leicht in wenigem Wasser ohne Zersetzung auf; sie enthalten 2 At. Ammoniak, verbunden mit 1 Atom neutralem Salz $=\dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\mathrm{S}}+2\mathrm{\bar{N}H}^3$ und $\dot{\mathrm{Ag}}\overset{\because\because}{\mathrm{\bar{N}}}+2\mathrm{\bar{N}H}^3$.

Chromsaures Silberoxyd.

Teschemacher*) hat ein zweifach chromsaures Silber beschrieben, welches erhalten wurde, als er eine mit salpetersaurem Silberoxyd gefällte Auflösung von chromsaurem Kali freiwillig verdunsten lieſs. Es bildet ein geschobenes, vierseitiges Prisma mit schief aufgesetzter Endfläche, hat eine dunkelrothe Farbe und starken Glanz. Es ist in kaltem und warmen Wasser unauflöslich.

Salze von Palladium.

Von Fischer sind einige Salze vom Palladium beschrieben worden **): 1) ein neutrales von Chlorammonium und Chlorpalladium (das gewöhnliche), krystallisirt in 4 oder 6 seitigen Nadeln von grüngelber Farbe, auflöslich in Wasser, unauflöslich in wasserfreiem Alkohol, jedoch etwas auflöslich in Spiritus. Die Bildung dieses Salzes beim Abdampfen erfordert, daſs die Flüssigkeit Säure im Ueberschuſs enthält. Werden die Salze im neutralen Zustand mit einander vermischt und abgedampft, so bekommt man kein Doppelsalz. 2) Wird neutrales Chlorpalladium mit Ammoniak gefällt und dieses so lange zugesetzt, bis der gebildete Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, die Flüssigkeit darauf entweder abgedampft oder das überschüssige Ammoniak mit Salzsäure weggenommen, so schlägt sich dieses Doppelsalz in Gestalt eines faserigen, krystallini-

*) Phil. Mag. and. Ann. of. Phil. I. 345.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 200.

Digitized by Google

schen, gelben Pulvers nieder, welches in Wasser unlöslich ist, aber von kaltem kaustischen Ammoniak aufgelöst wird. 3) Ein basisches, pfirsichblüthfarbenes, schuppiges (schon vorher bekanntes) Salz, welches sich durch einen geringeren Zusatz von Ammoniak zu dem neutralen Doppelsalz niederschlägt. Es ist in Ammoniak leicht-, in Salpetersäure und Salzsäure schwerlöslich. 4) Ein neutrales Doppelsalz von Salpetersäure, Palladiumoxyd und Ammoniak, welches nach dem Abdampfen in farblosen, langen, vierseitigen Prismen oder in Blättchen anschieſst, in Wasser leicht-, in Alkohol nicht auflöslich ist. Fischer erhielt dasselbe durch Uebersättigen von saurem salpetersauren Palladiumoxyd mit Ammoniak (wobei sich das Oxyd wieder auflöste) und Abdampfen. Zeigt die Auflösung dieses Salzes einen Stich in's Blaue oder Grüne, so enthält es Kupfer; man kann nach Eintrocknung der Flüssigkeit bei gelinder Wärme das kupferhaltige mit kleinen Mengen Wassers abspühlen. 5) Ein braunes unlösliches Salz, welches erhalten wird, wenn man das eingetrocknete neutrale salpetersaure Palladiumoxyd mit kaustischem Ammoniak kocht. Es ist im Ammoniak unauflöslich, leichtlöslich in Salzsäure und schwerlöslich in Salpetersäure. Endlich 6) hat Fischer angegeben, daſs das Palladium vollständig durch oxalsaure Salze (selbst durch Oxalsäure, die doch reducirend wirkt) ausgefällt werden kann. Der Niederschlag ist gelb und faserig.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Turner *) hat untersucht, welche Reagentien am besten die Gegenwart von Brechweinstein entdecken, in den Fällen, wo er in medicolega-

*) Kastner's Archiv. XI. 377.

Digitized by Google

ler Hinsicht aufgesucht werden müſste. Er fand dabei, daſs kaustische Alkalien eine verdünnte Auflösung nicht fällen und den Niederschlag, den sie in einer concentrirten bewirken, wieder auflösen. Kohlensaures Kali und Kalkwasser dagegen schlagen das Antimonoxyd ganz deutlich nieder. Ersteres gibt dasselbe noch zu erkennen, wenn in 1000 Th. Auflösung nicht mehr als 1 Th. Salz enthalten ist. Ist dagegen 1 Th. Salz in 1900 Th. Wassers aufgelöst, so hört alle Reaction von kohlensaurem Kali auf. Salzsäure und Schwefelsäure, wenn sie nicht in zu groſser Menge zugesetzt werden, sind eben so empfindliche Reagentien, wie kohlensaures Kali, lösen aber den Niederschlag, wenn sie in gröſserer Menge zugesetzt werden, wieder auf. Galläpfelinfusion hört auf zu reagiren, wenn in 1000 Th. Wassers 2 Th. Salz enthalten sind. Dagegen schlägt Schwefelwasserstoffgas noch sehr deutlich Schwefelantimon nieder, wenn 1 Th. Salz in 4000 Th. Wassers aufgelöst ist. Vermuthet man in einer Flüſsigkeit, die organische Stoffe enthält, die Gegenwart von Brechweinstein, so thut man am besten, sie mit etwas Salzsäure oder Weinsäure zu vermischen, aufzukochen, zu filtriren und dann mit Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen, worauf man den Niederschlag durch Erhitzen in einem Strom von Wasserstoffgas reduciren, und so das Antimon erkennen kann.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali.

Lassaigne *) hat ein Doppelsalz beschrieben, welches durch Kochen von vierfach oxalsaurem Kali mit Antimonoxyd entsteht, und in strahligen, sternförmig gruppirten Krystallen anschieſst;

*) Journ. de Ch. med. III. 178.

es röthet das Lackmuspapier, schmeckt wie Brechweinstein, enthält 20,19 Proc. Krystallwasser, löst sich in der 10fachen Menge Wassers von + 9° auf, und bewirkt in schwächerem Grade Erbrechen, wie der Brechweinstein.

Chemische Analyse. Trennung von Mangan und Talkerde.

Stromeyer *) hat eine Methode zur Trennung des Manganoxyds von Kalkerde und Talkerde vorgeschlagen, die an Genauigkeit und Anwendbarkeit die früher bekannten zu übertreffen scheint. Sie besteht der Hauptsache nach darin, daſs man die Auflösung mit Chlor versetzt, und so das Mangan als Oxyd ausfällen kann. Zu diesem Endzweck scheinen die chlorichtsauren Alkalien mit Vortheil anwendbar zu sein. Stromeyer, der es vorzieht, das Eisenoxyd mit zweifach kohlensaurem Alkali auszufällen, leitet in die filtrirte und nachher mit Säure gesättigte und etwas eingedampfte Auflösung Chlor, und schlägt nachher das Manganoxyd mit nach und nach in kleinen Antheilen zugesetztem Bicarbonat nieder.

Trennung von Mangan und Kobaltoxyd.

Du Menil **) hat folgende Methode zur Trennung von Mangan und Kobalt angegeben: die gefällten Oxyde werden in oxalsaure Salze verwandelt, und diese dann mit kaustischem Ammoniak behandelt. Das Kobaltsalz löst sich darin auf, und diese Auflösung wird nun freiwillig verdunsten gelassen, wodurch sich ein möglicher Gehalt von Manganoxydul bald niederschlägt. Dieſs ist die bekannte Methode von Laugier, um Kobalt von Nickel zu reinigen. Ich bezweifle ihre vollkommne Anwendbarkeit bei einer Analyse, weil

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 223.

**) A. a. O. p. 226.

es sehr schwer ist, oxalſaures Kobaltoxyd vollständig in Ammoniak aufzulösen.

Trennung von Blei und Wismuth.

Laugier d. j. *) hat eine leichte und, wie es scheint, sichere Methode, Bleioxyd und Wismuthoxyd von einander zu trennen, angegeben; sie besteht darin, daſs man die Oxyde mit kohlensaurem Alkali fällt, und darauf das Wismuthoxyd von kohlensaurem Ammoniak auflösen läſst, wovon das kohlensaure Blei nicht aufgelöst wird. Die alkalische Auflösung wird am besten durch Sättigen mit einer Säure und Ausfällung des Wismuthoxyds mit kaustischem Ammoniak zersetzt, weil bei der Verjagung des Alkali's durch Kochen das Oxyd sich auf der Oberfläche des Gefäſses festsetzt.

Prüfung des Schwefelkieses auf Gold.

Boussingault **) hat gezeigt, daſs man das Gold aus dem Schwefelkies mit viel gröſserer Sicherheit durch Pochen und Waschen abscheide, wenn man ihn zuvor gut röstet, und daſs man, um eine Goldprobe mit Schwefelkies zu machen, nur 50 Gran gut zu rösten, zu feinem Pulver zu reiben, und dieses Pulver in einer 5 bis 6 Zoll langen und $\frac{3}{4}$ Zoll weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre mit Wasser zu schlämmen braucht. Das Gold sinkt dann sogleich zu Boden, so daſs es sichtbar wird, und nachdem das Meiste vom Oxyd abgeschlämmt worden ist, kann das übrige mit Säure ausgezogen, und so das Gold rein erhalten werden.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 332.

**) A. a. O. XXXV. 253.

Digitized by Google

Mineralogie.

Neue Mineralsysteme.

In der Mineralogie habe ich wieder mehrere neue Systeme anzuführen, nämlich die von Nordenskiöld, v. Bonsdorff und Keferstein.

Nordenskiölds System.

Dem System von Nordenskiöld *) liegen zu Grund: 1) die electrischen Relationen der Körper, und es fängt mit den negativsten an; und 2) ihre atomistische Zusammensetzung, nach welcher sie in Gruppen eingetheilt werden, in denen jede Species dieselbe Anzahl einfacher Atome auf dieselbe Weise gruppirt enthält, zu Krystallen, die auf die Art isomorph sind, daſs sie zu demselben Krystallsystem gehören, wiewohl Nordenskiöld bei ihnen, nach Beudant, eine Verschiedenheit in den Winkeln annimmt. Daraus würde folglich der Vortheil hervorgehen, daſs in jeder Gruppe die Krystalle denselben Typus hätten.

Dieses System setzt also nicht allein eine vollendete Kenntniſs der Zusammensetzung, sondern auch der Krystallform voraus, von welcher letzteren das System indessen zugibt, daſs sie unbekannt sein könne, ohne daſs dadurch die Classification des Minerals verhindert werde. Die erste Gruppe besteht aus einfachen Körpern. Dann kommen *oxydirte Körper*, A. Oxyde, eingetheilt in Oxyde von 1) $2R$ **) $+ O$, 2) $R + O$, 3) $2R + 3O$,

*) Försök till framställning af kemiska Mineral-Systemet. Stockholm 1827.

**) R bedeutet Radical.

4) $R+2O$, 5) $2R+5O$, 6) $R+3O$. B. Oxydhydrate, nach gleichen Gruppen. *Sulphureta*, nach gleichem Prinzip eingetheilt, *Oxysulphureta*, *Chloreta*, *Oxychloreta*, *Fluoreta*, *Selenieta*, *Arsenieta*, *Sulphoarsenieta*, *Stibieta*, *Tellureta*, *Doppeltellureta*, *Osmieta*, *Aurureta*, *Hydrargyreta*. Darauf folgt eine groſse Klasse, unter der Benennung *Sauerstoffsalze und ihre Verbindungen mit Wasser*. Diese werden nun in Familien von Nitraten, Sulphaten etc. eingetheilt, und diese wiederum in Gruppen 1) nach der Atomenanzahl in der Base, das heiſst nach den Gruppen oxydirter Körper; 2) je nachdem sie Krystallwasser enthalten oder nicht, wobei Unterabtheilungen nach der ungleichen Atomenanzahl desselben gemacht werden müssen; 3) nach ungleicher Sättigungsstufe, so daſs eine Gruppe neutrale Salze gibt, eine andere basische mit Hinzufügung von 1 Atom Radical, andere mit 2, 3 etc. Ferner Gruppen von doppelten Salzen und Unterabtheilungen, nach Unterschieden in der relativen Anzahl und dem ungleichen Sättigungsgrad der Atome. Man sieht, daſs dieses System von dem Mineralogen verlangt, daſs er in der chemischen Zusammensetzung der Mineralien vollkommen bewandert sei, und es ist nicht zu leugnen, daſs eine Zusammenstellung von dieser Art in wissenschaftlicher Hinsicht von groſsem Interesse ist, weil sie, zur Vergleichung von äuſseren Eigenschaften, Körper von analoger innerer Construction, wenn auch aus verschiedenen Elementen zusammengefügt, bei einander stellt; und zu diesem Endzweck hat auch Nordenskiöld überall, wo sie bekannt waren, das Krystallsystem, die Härte und das specifische Gewicht angegeben. Offenbar kann daher auch

Digitized by Google

diese Zusammenstellung für den Wissenschaftsmann nicht anders als willkommen sein. — Eine andere Frage ist aber, ob sie wirklich eine für die Abhandlung und das Studium der Mineralien zulässige Eintheilung abgibt, was natürlicherweise bei der Gründung eines Mineralsystems dasjenige ist, was als Hauptzweck im Auge zu halten ist. Es fällt sogleich in die Augen, daſs ein nach diesem Princip aufgeführtes System aus einer so groſsen Menge von Unterabtheilungen bestehen muſs, daſs diese schon fast für sich ein Studium ausmachen. Ich glaube nicht, daſs es bei Abhandlung dieser Wissenschaft von Seiten des Docirenden, oder in Beziehung auf die leichte Faſslichkeit des Lernenden zur Einfachheit und Bequemlichkeit gehört, daſs man von einem Metall, wenn es mehrere Oxydationsstufen hat, diese verschiedenen Verbindungen aus denselben Elementen in mehreren Gruppen zerstreut findet, oder daſs man, wenn ein Metall, wie das Eisen, z. B. zwei Salzbasen bildet, und eine jede von diesen mit derselben Säure mehrere Verbindungen, theils mit, theils ohne Wasser, eingeht, diese nach mehreren Seiten hin vertheilt findet. Für das Studium der Natur gewährt es keinen wesentlichen Nutzen, Körper zusammenzustellen, die aus einer gleichen Atomenanzahl von ungleichen Elementen construirt sind, und für die Anwendung der zu erlangenden Kenntniſs ist es dagegen von einem wesentlichen Gewicht, die verschiedenen Verbindungen aus denselben Elementen zusammenzustellen. Was dagegen den Vortheil betrifft, in jeder Gruppe analoge, um nicht zu sagen identische, Krystallformen zu haben, so ist derselbe täuschend, denn schon die Dimorphie

Digitized by Google

zeigt, daſs man sich nicht darauf verlassen kann, und auſserdem ist es keinesweges begründet, daſs sich immer dieselbe Anzahl von Atomen auf eine gleiche Weise zusammenlegen; so z. B. gehört die Krystallform der arsenichten Säure zu dem regulären, die des Antimonoxyds zu dem prismatischen, und die des Eisenoxyds zu dem rhomboëdrischen System, ungeachtet sie alle drei aus 2R+3O zusammengesetzt sind.

Bonsdorff's Mineralsystem.

v. Bonsdorff's Mineralsystem ist dem vorhergehenden ähnlich, es liegt ihm aber nicht die Anzahl der Atome, sondern die der Elemente zu Grund. Es hat fünf Ordnungen, von denen die erste einfache Körper enthält, die mit den electronegativen anfangen und den electropositivsten endigen. Die zweite Ordnung enthält Körper, die aus zwei Elementen zusammengesetzt sind, und sie wird ausgemacht von: Hydrargyrida, Osmida, Aurida, Stibida, Tellurida, Arsenida, Selenida, Sulphurida, Arsenido-Sulphurida, Jodida, Chlorida, Fluorida und Oxyda. Die dritte Ordnung ist Oxysalia benannt und besteht aus Verbindungen oxydirter Körper: Hydrates, Aluminiates, Siliciates, Hydrosiliciates, Aluminiosiliciates, Titaniates, Siliciatitaniates, Tantalates, Wolframiates, Molybdates, Chromates, Borates, Borosilicates, Carbonates, Arseniates, Phosphates, Sulphates, Hydrosulphates, Siliciosulphates, Carbono-Sulphates, Arseniosulphates, Nitrates. Die vierte Ordnung enthält die Verbindungen der übrigen binären Körper unter sich, und zerfällt A) in Verbindungen derselben Art (d. h. wo der electronegative Bestandtheil gemeinschaftlich ist), und

*) Periculum novi Systematis mineralogici etc. Aboae 1827

B) in Verbindungen ungleicher Art: Oxysulphureta und Oxychlorida. Die fünfte Ordnung enthält Verbindungen zwischen Körpern der zweiten und dritten Ordnung, z. B. Chlormetalle mit Arseniaten, Phosphaten, Carbonaten und Silicaten, Fluormetalle mit Silicaten und Schwefelmetalle mit Silicaten. — In dem Einzeln sind in diesem System verschiedene interessante, eigenthümliche Ansichten über die Constitution gewisser Mineralien enthalten. Bei der Anordnung könnte die Bemerkung gemacht werden, daſs sie nicht streng befolgt ist, da alle doppelten Sulphureta, so wie auch die Arseniosulphureta, nicht in die zweite Ordnung, sondern statt dessen in die vierte hätten gesetzt werden müssen, worin auch eine Vermehrung schon deſshalb gut gewesen wäre, da sie nicht mehr als vier Species enthält. Es ist zu beklagen, daſs v. Bonsdorff's Arbeit, die in Form einer akademischen Dissertation herausgegeben ist, durch die unglückliche Feuersbrunst, die im September 1827 die Stadt Åbo zerstörte, nur mit Ausnahme von höchst wenigen Exemplaren vernichtet worden ist. Da jedoch auf dem Titel eine Fortsetzung angezeigt ist, so möchte bei Herausgabe derselben das Verlorene wieder ersetzt werden können.

Keferstein's Mineralsystem.

Keferstein's System *) ist ebenfalls chemisch, und gründet sich auf die Zusammensetzung; während sich aber die vorhergehenden auf einen höheren Standpunkt der Chemie erheben, theilt dieses die Chemie auf mineralogische Art ein. Keferstein hat Beudant nachgeahmt, welcher sei-

*) Keferstein's Teutſchland IV. 251.

seinem Systeme Ampère's ringförmige Zusammenstellung der einfachen Körper zu Grunde gelegt hat. Keferstein hat sich gleichwohl selbst einen anderen Ring ausgedacht, der aus 8 Gliedern besteht, nämlich:

1. Gruppe des Kiesels oder der Erdarten.

Zirconium, Aluminium, Kiesel, Beryllium, Yttrium, Bor.

2. Gruppe der flüchtigen Körper.

Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Jod, Fluor, Chlor.

3. Gruppe der Alkalien oder des Kalkes.

Lithium, Ammonium, Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.

4. Gruppe des Schwefels.

Phosphor, Schwefel, Selen.

5. Gruppe der spröden Metalle oder des Arseniks.

Tellur, Arsenik, Antimon, Wismuth, Zinn, Cadmium, Zink, Blei, Quecksilber.

6. Gruppe der edlen Metalle.

Silber, Palladium, Rhodium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Nickel.

7. Gruppe der geschmeidigen Metalle oder des Eisens.

Kobalt,	Wolfram,
Kupfer,	Chrom,
Eisen,	Uran,
Mangan,	Tantal,
Molybdän,	Titan.
Cerium,	

8. Gruppe des Kohlenstoffs.

Kohle.

Alles, was sich über Classificationen der Art sagen läſst, ist *tot capita, tot sensus.* Ich führte bei Beudant's System an (Jahresb. 1826. p. 187.), daſs es auf einem willkührlichen Grund beruht, und daſs sich Reihen von der Art, wie sie Ampère aufgestellt hat, in Menge, und, wie man aus dem Angeführten sieht, nach noch anderen äuſseren Eigenschaften, wie sie Ampère dem seinigen zu Grund gelegt hat, machen lassen. Daſs jedoch die von Keferstein aufgestellte zu den weniger annehmbaren gehört, sieht man schon daraus, daſs z. B. Zink, Arsenik und Quecksilber in derselben Gruppe stehen, und daſs sich in der Gruppe der geschmeidigen Metalle auf zwei geschmeidige neun ungeschmeidige finden. Ich glaube, daſs ich durch die Beschaffenheit der Basis dieses Systems entschuldigt bin, wenn ich das Einzelne desselben nicht weiter anführe.

Isochromatische Linien in Krystallen.

Marx *) hat ein Instrument beschrieben, vermittelst dessen man die Form von isochromatischen Linien bei ein- und zweiachsigen Krystallen untersucht. Ich muſs auf seine Abhandlung darüber verweisen.

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XIX. 167.

Farbenspiel in Mineralien.

Hessel *) hat eine Abhandlung über die Veränderungen im Farbenspiel des Labradors und einiger anderer Mineralien geliefert, auf die ich ebenfalls verweisen muſs.

Mineralogische Formeln.

Nordenskiöld hat in seinem oben angeführten Mineralsystem eine Aenderung in der Schreibart der Formeln vorgeschlagen. Statt der von v. Bonsdorff zuerst gebrauchten und dann angenommenen Methode, substituirende isomorphe Stoffe über einander zu setzen, stellt er sie neben einander, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C\\M\\mn\end{matrix}\right\}S+\left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\}S \text{ schreibt er } (C,M,mn)S+(A,F)S.$$

Letztere Art ist in typographischer Hinsicht bequemer, obgleich ich erstere für mehr in die Augen fallend halte. Dagegen will ich seinen Vorschlag, daſs man, wenn im ersten Term bestimmte Verhältnisse enthalten sind, wie z. B. beim Ekebergit, $(C+3N)S^2+2AS$ statt CS^4+3NS^2+8AS schreiben soll, sogleich annehmen, weil dadurch die Constitution des Minerals sogleich in die Augen fällt. Jedoch muſs ich erinnern, daſs diese letztere Idee in dem von v. Bonsdorff herausgegebenen Mineralsystem, welches mehrere Monate vor dem von Nordenskiöld im Druck herauskam, angewendet ist.

Epigenien im Mineralreich.

Haidinger **) hat in einer sehr interessanten Abhandlung die Fälle beschrieben, wo ein Austausch der Bestandtheile statt gefunden, die Form sich aber erhalten hat, und die man in der Mineralogie *Epigenien* nennt; er schlägt dafür den

*) Kastner's Archiv X. 273.

**) Poggend. Annal. XI. 173. 366.

Namen *Parasite* vor. Er führt dergleichen bei Kupfer-, Eisen-, Blei-, Mangan-, Baryt- und antimonhaltigen Mineralien an. Ich muſs auf seine Abhandlung selbst verweisen.

Neue Mineralien.

Es sind wieder mehrere neue Mineralien beschrieben, und davon auch einige so chemisch untersucht worden, daſs man dadurch ihre Natur kennen gelernt hat.

a) Metallische. Neuer Schwefelkies.

Covelli *) hat gefunden, daſs in dem Vesuv, da wo der sublimirte Anflug von Eisenoxyd den Dämpfen von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt ist, sich eine neue Art von Schwefelkies bildet, indem das Oxyd zu FeS^3 reducirt wird. Es bildet an gewissen Stellen im Krater eine schwarze, sehr dünne, erdige Kruste.

Neues Schwefelkupfer. Kupferindig.

Eben so fand derselbe **), ebenfalls im Krater, ein neues Schwefelkupfer, welches, wie das vorhergehende Mineral, eine schwarze oder schwarzgrüne, erdige Masse bildet, die sich erzeugt, wenn das, sich an vielen Stellen sublimirende Kupferchlorid mit Schwefelwasserstoff in Berührung kommt. Dieses Schwefelkupfer ist CuS. Walchner ***) hat gezeigt, daſs der sogenannte Kupferindig von Hausbaden bei Badenweiler dieselbe Verbindung ist.

Tesseralkies.

Breithaupt †) hat ein, seiner Meinung nach, neues Arsenikkobalt von Skutterud in Norwegen angegeben, welches er *Tesseralkies* nennt. Es hat starken Metallglanz, eine dunkel zinnweiſse

---

*) Bulletin univ. des Sciences. Histoire natur. 1827. Juli. p. 335.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 105.

***) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XIX. 158.

†) Poggend. Annalen IX. 115.

Farbe und 6,659 bis 6,848 ſpecifiſch. Gew. Im Bruche zeigte es einen undeutlichen, octaëdriſchen Blätterdurchgang. Künftige Unterſuchungen werden zeigen, ob dieſs eine neue Verbindung von Arſenik mit Kobalt, und vielleicht Schwefel oder einem anderen Metalle iſt.

Berthierit. Eine Verbindung von 3 Atomen Schwefeleiſen und 2 At. Schwefelantimon, $3FeS + 2SbS^3$, die in der wiſſenſchaftlichen Sprache unterantimonichtſchwefliges Schwefeleiſen genannt werden könnte, iſt von Berthier *) beſchrieben, unterſucht, und von ihm *Haidingerit* genannt worden. Es kommt bei Chazelles in der Auvergne vor, und iſt im Aeuſseren dem gewöhnlichen Schwefelantimon ähnlich. Haidinger **) hat ihm nachher den Namen *Berthierit* gegeben, und dieſer iſt von anderen Mineralogen angenommen worden.

Sternbergit. Haidinger ***) hat ein Doppelſulphuretum von Schwefelſilber und Schwefeleiſen beſchrieben, welches zu Joachimsthal in Böhmen vorkam, bis jetzt aber nur als Stufe in älteren Mineralienſammlungen gefunden wurde. Es bildet kleine ſechsſeitige Tafeln von dunkelbrauner Farbe und Metallglanz, gibt ſchwarzen Strich, hat 4,215 ſpec. Gewicht, iſt faſt wie Talk ſo weich, und in dünnen Blättern etwas biegſam. Die Proportionen ſeiner Beſtandtheile ſind nicht unterſucht.

Mohsit. Unter dem Namen *Mohsit* hat Levy †) Kryſtalle beſchrieben, welche mit dem Crichtonit

---

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXV. 351.

**) Poggend. Annal. XI. 418. Phil. Mag. and Ann. of Phil. II. 460.

***) A. a. O. p. 461.

†) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 221.

Digitized by Google

Aehnlichkeit haben, und ebenfalls aus der Dauphiné herzustammen scheinen. Es sind hemitropische Krystalle, deren Grundform ein spitzes Rhomboëder zu sein scheint.

Wismuthblende.

Unter dem Namen *Wismuthblende* hat Breithaupt ein Mineral von Schneeberg, Neuglücker Stollnort, beschrieben *), welches eine nelkenbraune Farbe und krystallinische Gestalt hat, die zu dem regulären System gehört. Nach einer von Hünefeld angestellten Analyse mit derben Stükken dieses Minerals, die Breithaupt die Güte hatte mir mitzutheilen, besteht dasselbe aus kohlensaurem und kieselsaurem Wismuthoxyd, und enthält zugleich basisches arseniksaures Wismuthoxyd, nebst Spuren von basischem arseniksauren Eisenoxyd und Kobaltoxyd.

Uranblüthe.

Zippe **) hat unter dem Namen Uranblüthe ein blaſsgelbes, uranhaltiges Mineral von Joachimsthal beschrieben, welches er für kohlensaures Uranoxyd hält, weil es sich in Säuren mit Aufbrausen auflöst. Es ist krystallisirt, aber in zu kleinen Parthien, als daſs sich die Form bestimmen lieſse. Beim Glühen wird es gelbbraun. Dieſs beweist, daſs darin das Uranoxyd mit einer feuerbeständigen Säure oder mit einer Basis verbunden ist.

Jodzink und Bromzink.

Man hat gefunden ***), daſs bei der Zinkgewinnung aus Galmei, bei Königshütte in Schlesien, aus dem sich zuerst bildenden Sublimate Cadmium mit Vortheil zu erhalten ist; wird aber dieses reducirte Cadmium umdestillirt, so bekommt man Cadmium in nicht zusammenhängendem Zu-

*) Poggend. Annal. IX. 275.

**) Bulletin univ. Scienc. nat. 1827. p. 437.

***) Hollunder in Kastner's Archiv XII. 252.

stand, und aus diesem zieht Wasser zwei sublimirte Salze aus, nämlich Jodzink und Bromzink, die vermuthlich in einzelnen Parthien in geringer Menge dem Galmei beigemengt waren.

Jodquecksilber.

Del Rio *) gibt an, daſs er in Amerika Jodquecksilber und, allem Anschein nach, auch Jodmagnesia (?) gefunden habe. Ersteres hat eine dunkelzinnoberrothe Farbe, und sein Strich ist nicht heller, als der vom Zinnober. Der Fundort ist nicht genannt.

2) Nicht metallische neue Mineralien. Osmelith.

Breithaupt **) hat den Namen *Osmelith* einem strahligen Zeolith gegeben, der beim Anhauchen stark nach Thon riecht, und in einem Trachyt bei Wolfstein in Rheinbayern vorkommt. Sein spec. Gewicht fand er zwischen 2,792 und 2,833. Er ist von Kalkspath und grünlichem Datholit begleitet.

Glaucolith.

Bergemann ***) hat ein lavendelblaues Mineral, aus der Gegend des Baikalsee's, *Glaucolith* genannt. Beim Erhitzen verliert es die Farbe, verändert aber beim Glühen weder die Härte noch die Gestalt. Sein spec. Gewicht ist 2,721. Er fand es zusammengesetzt aus Kieselerde 50,583, Thonerde 27,6, Kalkerde 10,266, Talkerde 3,733, Kali 1,266, Natron 2,966, Eisenoxydul 0,10, Manganoxyd 0,866. Glühungsverlust 1,733, Verlust 0,887. — Bergemann glaubt, daſs die relativen Mengen der Alkalien in ungleichen Stücken veränderlich seien; dieſs kann aber auch in der nicht richtigen Bestimmungsmethode ihrer relativen Mengen (Vermischung der Auflösung des *kohlensau-*

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 252.

**) Poggend. Annal. IX. 113.

***) A. a. O. p. 267.

Digitized by Google

ren Alkali's mit Platinchlorid) seinen Grund haben; auſserdem hält er auch die Talkerde, das Eisenoxydul und Manganoxyd für zufällig, wodurch er dann die Formel $NS^3 + 3CS^3 + 12AS$ bekommt. Nach Schwefelsäure und Phosphorsäure ist nicht gesucht worden.

Oxhaverit. *Oxhaverit* ist von Brewster *) ein zur Klasse der Zeolithe gehörendes Mineral genannt worden, welches in der Nachbarschaft der warmen Quelle bei Oxhaver, als Spaltenausfüllung in versteinertem Holz eingesprengt, theils amorph, theils in spitzen Octaëdern, von hellgrauer, grünlicher oder rothbrauner Farbe, vorkommt. Turner fand dieses Mineral eben so zusammengesetzt, wie den Apophylith, nur mit einer mechanischen Einmengung von etwas Eisenoxydhydrat und Thonerde, die er für zufällig hält. Der Oxhaverit scheint also denselben Weg wie der Tesselith (Jahresb. 1824. p. 154.) zu gehen.

Murchisonit. Unter dem Namen *Murchisonit* hat Levy **) ein feldspathartiges Fossil von Dawlish beschrieben, das er in Folge einiger wesentlichen Verschiedenheiten in der Krystallform für ein neues betrachten zu müssen glaubt. Eine Analyse von Philipps gab: Kieselerde 68,6, Thonerde 16,6 und Kali 14,8, was fast nahe die Zusammensetzung des Feldspathes ist. Wäre der Ueberschuſs an Kieselerde wesentlich, so würde die Zusammensetzung der Formel $KS^4 + 3AS$ entsprechen. Die Hauptverschiedenheit vom Feldspath besteht darin, daſs jener eine perlmutterglänzende Bruchfläche hat, was beim Feldspath nicht der Fall ist.

*) Kastner's Archiv. XI. 368. 373.

**) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 448.

Digitized by Google

Isopyre.

Haidinger *) hat ein Mineral unter dem Namen *Isopyre* beschrieben. Er ist derb, hat glasigen Bruch, schwarze Farbe, ist an den Kanten mit brauner Farbe wenig durchscheinend, und hat 2,912 spec. Gew. Er stammt aus Cornwall, ohne daſs aber der nähere Fundort bekannt ist. Aus seiner Aehnlichkeit mit dem Obsidian und anderen durch Schmelzen im Feuer hervorgebrachten Producten ist sein Name abgeleitet worden. Turner fand ihn zusammengesetzt aus: Kieselerde 42,09, Thonerde 13,91, Eisenoxydul 20,07, Kalk 15,93, Kupferoxyd 1,94.

Nontronit.

Unter dem Namen *Nontronit* hat Berthier **) ein hell grünlichgelbes, derbes Mineral, von Nontron in der Gegend von Dordogne, beschrieben. Es hat die Consistenz von einem Thon, riecht aber nicht darnach beim Anhauchen. Es besteht aus Kieselerde 44,0, Eisenoxyd 29,0, Thonerde 3,6, Talkerde 2,1, Wasser 18,7, eingemengter Thon 0,12 (Verlust 1,4). Es scheint ein wasserhaltiges Bisilicat von Eisenoxyd und Thonerde, gemengt mit etwas Talkerdesilicat, zu sein; Berthier gibt die Formel $MS^2 + AS^2 + 10FS^2$, auf die sich aber wohl nicht zu verlassen ist.

Früher bekannte Mineralien. Gediegen Eisen.

In Nordamerika hat man in den Bergen von Canaan, 1½ engl. Meile von Sout Meeting-House, einen zwei Zoll mächtigen Gang von gediegen Eisen im Chloritschiefer gefunden. Dieses Eisen hat durchaus keine Aehnlichkeit mit Meteoreisen; an den Seiten, da wo es mit der Gebirgsart in Berührung ist, hat es eine Art von Salband aus Graphit, und es hat Ablösungen, die sich in der

*) Edinb. new phil. Journ. III. 263.

**) Ann. de Ch. et de Ph. XXXV. 92.

Richtung geschobener Tetraëder spalten lassen; Diese Ablösungen aber scheinen keine Durchgänge zu sein, sondern sind durch dünne Graphithäutchen hervorgebracht. Es enthält eingesprengt theils Stücke von blauem und von farblosem Quarz, theils von gediegenem Stahl oder hartem Kohleeisen. Es ist geschmeidig, aber weder so geschmeidig, noch so hell, wie Meteoreisen, und sein spec. Gewicht variirte zwischen 5,95 und 6,71. In Säuren löst es sich wie gewöhnliches Eisen auf, hinterläſst aber 6 bis 7 Procent seines Gewichts Graphit; in der Auflösung konnte nichts anderes als Eisen entdeckt werden, aber beim Addiren der Graphitmenge zu der aus dem Eisenoxyd erhaltenen Eisenmenge fehlten ungefähr 5 Procent, was zu viel ist, als daſs es bei der Auflösung gasförmig weggegangener Kohlenstoff sein könnte. Dieser merkwürdige mineralogische Fund wurde im Aug. 1826 vom Major Barall bei einer Landmessungs-Operation gethan; derselbe bemerkt, daſs in der Nachbarschaft von dieser Stelle die meisten groſsen Bäume vom Blitze zersplittert seien.

Platin. Die Entdeckung des Platins am Ural in Sibirien, anfangs nur ein Gegenstand wissenschaftlicher Neugierde, hat nun zu einem groſsen und wichtigen Zweig der Nationalindustrie Veranlassung gegeben. Seit dem Jahre 1824 hat man mit der Aufsuchung platinführender Stellen fortgefahren, und hat davon eine bedeutende Anzahl mehr oder weniger reicher, aber immer so lohnender aufgefunden, daſs das zugleich mit dem Platin vorkommende Gold die ganze Arbeit bezahlt, und so das Platin reiner Gewinn bleibt. Ein sehr interessanter Bericht hierüber ist von Mamischew

mitgetheilt worden *). Die erste bestimmte Platingrube wurde am Flusse Uralich im Aug. 1824 aufgefunden. Sie bekam den Namen Zarewoalexandrowsk. Das Lager hat eine Ausdehnung von zwei Werst, und gibt nach einer Mittelzahl fünf Solotnik (= $1\frac{2}{3}$ Loth) mit Gold gemengtes Platin auf 100 Pud oder nahe 4000 Pfund Erde **). Man fand nachher ein anderes, welches Zarewoelisabeth genannt wurde, und zuletzt wurden, bei näheren Untersuchungen, die Platin führenden Stellen so häufig, daſs man noch nicht alle zu betreiben anfangen konnte. Bei diesen Arbeiten fand man bei Nischnetagilsk einen Platinklumpen von $10\frac{3}{10}$ Pfund Gewicht ***). Die Angaben über den Platingehalt in diesen Platinerzen sind verschieden gewesen. Die ersten Versuche, die in Sibirien angestellt wurden, zeigten, daſs das Meiste Osmium-Iridium, mit nur wenigen Procent Platin, war; spätere Versuche gaben gegen 60 Proc. Platin an. Laugier (Jahresb. 1827. pag. 212.) fand 27 Proc. Platin und 66 Proc. Eisen, das Uebrige bestand aus Osmium-Iridium. Osann (Jahresb. 1828. pag. 185.) fand 80 Platin und 11 Rhodium, das Uebrige war Eisen, Kupfer, Palladium etc. Die Verschiedenheiten dieser Angaben veranlaſste die Regierung, Quantitäten von diesen Platinerzen an verschiedene Personen zur Untersuchung zu schicken. Auch ich bin mit diesem Vertrauen beehrt worden. Ich erhielt Platinsand von zwei Stellen, von Nischnetagilsk, dem Grafen Demidoff angehörig, und von Goroblagodat,

*) Leonhard's Zeitschrift für Mineral. 1827. Sept. p. 265.

**) 1 Pud = 39 Pfund.

***) Poggend. Annal. X. 488.

welches eine Domaine ist. Diese beiden Platinsorten sind hinsichtlich ihrer äuſseren Charactere ganz von den sibirischen Platinproben verschieden, die ich früher schon von verschiedenen Personen erhalten hatte. Die erstere derselben besteht hauptsächlich aus einer Verbindung von Platin mit Eisen, worin der Platingehalt nicht ganz 80 Procent ist, und das Eisen ungefähr 10 und meist darüber beträgt. Das Uebrige besteht aus Iridium, Rhodium, Palladium, Osmium, Kupfer und Spuren von Mangan. Dieses Platinerz wird vom Magnet gezogen, jedoch ist dieſs nicht mit allen Körnern der Fall, und es hinterläſst ein schwarzes, kohlenartig aussehendes, unlösliches Pulver aus Iridium und Osmium-Iridium.

Das Platinerz von Goroblagodat wird nicht vom Magnet gezogen, und hinterläſst Osmium-Iridium in glänzenden Schuppen. Es hat eine hellere Farbe und hat mehr Metallglanz. Sein Platingehalt beträgt ungefähr 86 Proc., der Eisengehalt ungefähr 8, und es enthält im Uebrigen, auſser Iridium, die angeführten Metalle. Bei den mehrfachen analytischen Versuchen, die ich mit diesen Platinerzen anstellte, fand ich, daſs es uns gänzlich an einer analytischen Methode fehlte, die scharfe und präcise Resultate gäbe. Ich habe lange nach einer solchen gesucht, und obgleich ich sie nun gefunden zu haben glaube, so bin ich doch noch nicht so sicher damit, daſs ich etwas darüber mitzutheilen wagte, was mich auch bis jetzt verhindert hat, auf das mir geschenkte Vertrauen, die Bestimmung der genauen Zusammensetzung dieser Platinerze betreffend, zu antworten.

Bei dieser Gelegenheit möchte es nicht zu frühzeitig oder unpassend sein, etwas über einen

Digitized by Google

vom Professor Osann im russischen Platinerze gemachten Fund mitzutheilen, der, wie es scheint, die Entdeckung eines neuen metallischen Körpers betrifft. Osann schickte mir zu Anfang von 1827 ungefähr einen halben Gran von kleinen, feinen, weiſsen, in's Röthliche ziehenden Krystallen, die er bei seinen Versuchen mit dem sibirischen Platinerze erhalten hatte, und die er für das Oxyd eines neuen Metalles hielt. Auf sein Ersuchen stellte ich, um seine Meinung zu prüfen, einige Versuche mit diesem Körper an. Er ist flüchtig und läſst sich bei einer sehr gelinden Hitze sublimiren; in diesem Zustand wird er nicht von Wasserstoffgas reducirt, sondern sublimirt sich darin unverändert; in concentrirter Salzsäure löst er sich ohne Farbe auf, und wird daraus durch Wasser gefällt; beim Verdunsten der Säure krystallisirt er daraus. In wasserstoffschwefligem Schwefelammonium werden die Krystalle mit Beibehaltung ihrer Form in ein graues glänzendes Schwefelmetall umgewandelt, wovon sich nichts auflöst; dieses Schwefelmetall ist leicht schmelzbar, und wird vom Wasserstoffgas im Glühen nicht reducirt; wird es aber in Berührung mit der Luft geschmolzen, so wird es nach einiger Zeit durchsichtig gelblich, nimmt aber nach dem Erkalten wieder grauen Metallglanz an. Diese Verhältnisse stimmen nicht mit denen irgend eines anderen bekannten Metalloxyds überein. — Ich muſs hinzufügen, daſs Osann, wie er mir schrieb, diesen Körper in den gröſseren Quantitäten von Platinerz, die ihm nachher zu Gebote standen, vergebens gesucht hat. Da ich Spuren davon in dem Erze von Goroblagodat zu finden glaubte, so löste ich davon 50 Gramm auf einmal ab, und dampfte die Auflösung bei ge-

linder Wärme zur Trockne ab, zog die löslichen Salze mit Wasser aus und behandelte das Ungelöste mit concentrirter Salzsäure. Beim Verdünnen mit Wasser trübte sich die erhaltene Auflösung und setzte dasselbe Oxyd in hinlänglicher Menge ab, um es zu erkennen, wiewohl noch nicht einmal in solcher Menge, daſs es mit einiger Sicherheit dem Gewicht nach zu bestimmen gewesen wäre.

Osann hat übrigens die Platinerze, bei Fortsetzung seiner Versuche über ihre Zusammensetzung, auch einer mechanischen Analyse unterworfen, indem er alles verschiedenartig Aussehende auslas *), und hierbei fand er ein Metallkorn, das sich im Aeuſseren wesentlich von den Uebrigen unterschied, krystallisirt war, und eine vierseitige Pyramide mit rhombischer Base bildete. Dieses Korn löste sich in Salpetersäure auf, aus welcher nachher beim Abdampfen kleine Nadeln anschossen, die beim Glühen zersetzt wurden und ein weiſses Oxyd zurücklieſsen. Ammoniak fällte aus der Auflösung ebenfalls weiſse Nadeln.

Auſserdem fand er auch kleine, platte, magnetische Körner, die sich bei der Untersuchung als eine natürliche Legirung von 86,33 Eisen und 8,15 Platin, nebst Spuren von Kupfer, ergaben; das Uebrige darin bestand aus in Säuren unlöslichen Stoffen. Diese Körner lösen sich dem gröſsten Theile nach mit Wasserstoffgas-Entwickelung in Salzsäure auf. Bei meinen Versuchen, bei denen ich versuchsweise sowohl Salzsäure, als auch ein Gemenge von Jod und Wasser als Lösungsmittel anwandte, zog Salzsäure

*) Poggend. Annal. XI. 311.

Digitized by Google

aus den mir zugesandten Proben nicht das Mindeste aus, dagegen nahm aber Jod nach sehr langer Einwirkung etwas Mangan, und, sonderbar genug, auch etwas Iridium, aber keine bemerkenswerthe Spur von Eisen auf.

Osann fand ferner, daſs das spec. Gewicht der Platinkörner nach einer Mittelzahl =17,4 ist, was jedoch nach ungleichem Eisengehalt und ungleichen Fundorten variiren muſs.

Ueber die geognostische Beschaffenheit jener Platin und Gold führenden Gegend dürfen wir wohl bald sehr wichtige Aufschlüsse hoffen, da die russische Regierung den berühmten A. v. Humboldt zur Erforschung dieser Gegend eingeladen und derselbe dieses Anerbieten für den Sommer 1829 angenommen hat, auf welcher Reise ihn der ausgezeichnete Mineraloge Gustav Rose begleitet.

Gold.

Im Laufe des vorigen Jahres hat man in einem Mühlbach beim Dorfe Enkirch in der Moselgegend ein Stück gediegenen Goldes, mit einigen eingewachsenen Quarzstückchen, gefunden, welches $3\frac{7}{8}$ Loth wiegt, und sich nun in dem königl. Mineralienkabinet zu Berlin befindet *). Es sind schon in früherer Zeit in der dortigen Gegend Goldwäschen veranstaltet worden. Goldmassen von sehr bedeutender Gröſse sind im Jahre 1826 bei der oben genannten Platingrube Zarewoalexandrowsk gefunden worden; die eine davon wog ein Lieſspfund und $4\frac{1}{2}$ Mark Vict. Gewicht, eine andere 4 Mark und 3 Loth, und eine dritte 1 Mark und 8 Loth **).

---

*) Poggend. Annal. X. 136.

**) Bulletin univ. Scienc. natur. Sept. 1827. p. 231.

Electrum.

Boussingault *) hat das an mehreren Stellen in Südamerika vorkommende Electrum (natürliche Goldsilber) untersucht und es, nach mehreren Analysen, nach bestimmten Atomengewichten zusammengesetzt gefunden. Das von Klaproth analysirte, in blaſsgelben, würfelförmigen Krystallen angeschossene Electrum aus Siebenbürgen ist $AgAu^2$; ein ähnliches hat Boussingault bei Sta Rosa de Osos gefunden. $AgAu^3$ krystallisirt ebenfalls cubisch, und wurde immer krystallisirt gefunden bei Marmato, Titiribi, Otramina und Guamo; $AgAu^5$ fand sich bei Sta Rosa; $AgAu^6$ bei Ojas Anchas, und $AgAu^8$ bei Malpasso, Rio Sucio, Lano und Baja. Merkwürdig ist die Beobachtung von Boussingault, daſs sich diese Legirungen bei ihrer Bildung so bedeutend ausgedehnt haben, da nämlich $AgAu^3$ ein spec. Gewicht von 12,666 hat, und das berechnete doch 16,931 ist. $AgAu^5$ hat 14,149, während die Rechnung 16,175 gibt, und $AgAu^8$ hat 14,7, während es nach der Rechnung 18,223 sein muſs.

Schwefelwismuth.

W. Philipps **) hat Einiges über die Krystallform des Schwefelwismuths mitgetheilt, woraus jedoch kein so bestimmtes Resultat hervorgegangen ist, daſs ich darüber mehr, als daſs ein solcher Versuch gemacht ist, berichten könnte.

Rothgültigerz.

Bekanntlich ist das Rothgültigerz, von dem wir durch v. Bonsdorff's Untersuchung wissen, daſs es Drittel unterantimonichtschwefliges Schwefelsilber, $3AgS + SbS^3$, oder, wenn (') ein Atom Schwefel ausdrückt, $\overset{'}{Ag}{}^3 + \overset{'''}{Sb}$ ist, von Werner in lichtes und dunkles Rothgülden eingetheilt worden. Wir

*) Annal. de Ch. et de Ph. XXXIV. 408.

**) Phil. Mag. and Ann. of Phil. II. 181.

Digitized by Google

Wir haben seitdem nichts über die Ursache dieser Farbenverschiedenheit erfahren; neuerlich aber hat Fuchs auf den Arsenikgehalt von manchem Rothgültigerz aufmerksam gemacht, und hierauf hat Breithaupt *) gezeigt, daſs dieſs hauptsächlich von dem lichten gilt, welches nach ihm $\overset{,}{Ag}^3\overset{,,,}{As}$ ist, während dagegen das dunkle aus $\overset{,}{Ag}^3\overset{,,,}{Sb}$ besteht. Ersteres nennt er Arseniksilberblende, und letzteres Antimonsilberblende. Sie sind beide mit einander isomorph, und Arsenik substituirt das Antimon ohne Formveränderung, woraus wiederum folgt, daſs sie in allen Verhältnissen mit einander gemengt vorkommen können.

Das spec. Gewicht des arsenikhaltigsten fand Breithaupt 5,53 bis 5,59, das des antimonhaltigsten von 5,73 bis 5,84. Es versteht sich von selbst, daſs sie sich vor'm Löthrohr durch den Arsenikgeruch leicht von einander unterscheiden lassen.

Unterantimonichtschwefliges Schwefelblei.

Elfving **) hat ein Doppelsulphuretum von Schwefelblei und Schwefelantimon untersucht, welches bei Kalvola in Finnland vorkam, und das, nach der Analyse, aus Blei 37,31, Antimon 31,34, Schwefel 23,76, Eisen 0,94, anderen nicht bestimmten Metallen 4,5 (Verlust 1,05) bestand. Daraus wird die Formel $3PbS^2 + 2SbS^3$ berechnet; aber bei dieser Formel ist zu erinnern, daſs es nicht richtig sein kann, für das Blei, als den electropositiven Bestandtheil, eine höhere Schwefelungsstufe, als die seither bekannte, anzunehmen, während dagegen das Antimon bekanntlich

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. XXI. 350.

**) Ad mineralogiam Fennicam momenta. Diss. Acad. Praes. v. Bonsdorff. Aboae 1827.

Digitized by Google

sowohl höhere, als auch electronegativere Verbindungen mit Schwefel eingeht, als SbS^3 ist. Man könnte daraus schlieſsen, daſs jene Verbindung $3PbS$ mit einem At. SbS^5 und einem SbS^4 verbunden enthalten habe, da nach beiden Formeln die Anzahl der Schwefelatome gleich bleibt. Da aber das Mineral bei der Destillation keinen groſsen Theil des Schwefels abgibt, wie Elfving selbst angibt, so ist es klar, daſs der gröſsere Theil von dem Schwefel-Ueberschuſs, der in der Formel zu dem Blei gelegt worden ist, weder mit dem Blei noch dem Antimon, sondern mit den fremden eingemischten Metallen verbunden war, welche, wenn sie als substituirende Basen mit zur Zusammensetzung gehören, das Verhältniſs zwischen der Atomenanzahl im ersten und zweiten Terme ganz verändern.

Eisenerze.

Berthier*) hat mehrere französische Sumpferze (*minerai de fer en grains*) untersucht, woraus er das Resultat bekommen hat, daſs sie hauptsächlich aus Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat bestehen, mechanisch, aber innig gemengt mit verschiedenen fremden Stoffen, z. B. Thon, Sand, Manganoxyd und dessen Hydrat, phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurem Kalk.

Walchner **) hat ein sogenanntes Bohnenerz untersucht, und es aus Eisenoxydul 62,44, Thonerde 8,46, Kieselerde 21,66, Wasser 7,92, zusammengesetzt gefunden, was die Formel $fe^2 S + Aq$, gemengt mit AS, gibt. Ein damit vorkommender Jaspis enthielt 95,76 Th. Kieselerde, 2,74 Eisenoxyd und 1,50 Thonerde.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 262.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 209.

Digitized by Google

Nöggerath hat gezeigt *), daſs in mehreren dichten Basalten vom Siebengebirge, mit Hyazinthen und Haüyn, auch Saphir vorkommt, der sich durch eine tiefere blaue Farbe und gröſsere Härte von dem Haüyn auszeichnet. Saphir.

Bei Hay-Tor in Devonshire hat man ein Mineral gefunden **), welches mit der Krystallform des Datholiths die Härte des Quarzes und den muschligen, matten Bruch des Chalcedons verband. Man nannte es Haytorit; nach der Analyse von Wöhler ist es aber nichts Anderes als Kieselerde oder Quarz, in der Modification von Chalcedon. Es bleibt aber unerklärlich, wie dieser die Form vom Datholith annehmen konnte. Bei Untersuchung des optischen Verhaltens dieser Krystalle hat Brewster ***) bemerkt, daſs die Zusammensetzungsebenen zwischen einzelnen Individuen, die bei dem Datholith sehr deutlich sind, dieſs auch beim Haytorit sind, woraus er schlieſst, daſs diese Krystalle nicht wie Afterkrystalle in den von verschwundenen Krystallen hinterlassenen Räumen gebildet worden seien. Quarz.

Guillemin †) hat in einem zur Steinkohlenformation gehörenden Sandsteinlager bei Tortézais, Dept. de l'Allier, einen sogenannten gelatinösen Quarz, d. h. einen Quarz gefunden, der ganz dieselben Charactere und dasselbe Aussehen hat, die er bekommt, wenn bei chemischen Versuchen eine Kieselerde-Gelatine auf das Filtrum genommen und getrocknet wird. Er ist weiſs, zu-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 363.

**) Poggend. Annalen X. 331.

***) A. a. O. XI. 383.

†) Annales de Mines XIII. 321.

Digitized by Google

sammenhängend, an den Kanten durchscheinend, klebt an der Zunge, enthält 11 Procent hygroscopisches Wasser und löst sich beim Kochen in kaustischer Lauge auf.

Anatas. Unter anderen Mineralien, die in Brasilien die Begleiter der Diamanten sind, hat man neuerlich blaſsgelbe, klare Krystalle von Anatas, von der Gröſse eines Hirsenkorns bis zu der einer Erbse, gefunden. Sie sind von Vauquelin *) untersucht worden, welcher fand, daſs sie aus Titansäure bestehen, woraus also hervorgeht, daſs sich der Anatas nur durch Dimorphie vom Rutil unterscheidet.

Davyn. Haidinger **) hat die Krystallform vom Davyn untersucht; sie gehört nach ihm zum rhomboëdrischen System. Dieses von Monticelli und Covelli am Vesuv entdeckte Mineral (Jahresb. 1828. pag. 181.) gehört ganz zu der Klasse von Mineralien, die von den ältern Mineralogen Zeolithe genannt worden sind.

Hälleflinta. Das in der Silbergrube bei Sala vorkommende, von älteren Mineralogen Hälleflinta von Sala genannte Mineral, das von den neuern im Allgemeinen für dichten Feldspath gehalten wurde, ist von Berthier analysirt worden ***). Er fand es zusammengesetzt aus Kieselerde 79,5, Thonerde 12,2, Natron 6,0, Talkerde 1,1, Eisenoxyd 0,5. Kali ist darin nicht enthalten. Berthier berechnet hiernach die Formel $\left.\begin{matrix}N\\Mg\end{matrix}\right\}S^4+3AS^6$; diese Formel kann aber nicht angenommen wer-

*) Annales des Sciences naturelles IX. 223.

**) Poggend. Ann. XI. 471.

***) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 19.

Digitized by Google

den, weil das Thonerdesalz nicht mit mehr Atomen vom electronegativen Bestandtheil, als das alkalische verbunden sein kann, und mit der Analyse stimmt eben so gut überein $\left.\begin{matrix}N\\Mg\end{matrix}\right\}S^9+3AS^4$. Die dichte, nicht krystallinische Form des Minerals könnte wohl zu der Vermuthung berechtigen, daſs es aus einem bloſs zusammenerstarrten Gemenge besteht.

Natronspodumen.

Breithaupt hat erklärt, daſs das, von uns Natronspodumen genannte Mineral, von Skeppsholmen und Danvikstullen zu Stockholm, dasselbe sei, welches er, nach einem von Arendal erhaltenen, scapolithähnlichen Exemplar, Oligoklas genannt habe *). (Vergl. Jahresb. 1828. p. 186.)

Indianit.

Laugier **) hat den sogenannten Indianit (Bournon's) von Ceylon untersucht, und dafür folgende Zusammensetzung gefunden:

	Rother	weiſser.
Kieselerde	42,00	43,0
Thonerde	34,00	34,5
Kalkerde	15,00	15,6
Natron	3,35	2,6
Eisenoxyd	3,20	1,0
Wasser	1,00	1,0
	98,55	97,7

Daraus wird die Formel $\left.\begin{matrix}C\\N\end{matrix}\right\}S+3AS$ erhalten. Dieses Mineral macht also eine vorher in der Mineralogie nicht bekannte Verbindung aus.

Fahlunit.

Der Fahlunit ist von Sr. Excell. dem Grafen Trolle Wachtmeister untersucht worden***),

*) Poggend. Ann. XI. 281.

**) Mémoires du Muséum d'hist. nat. 7 année. p. 341.

***) K. Vet. Acad. Handl. 1827.

welcher drei Varietäten davon analysirte und folgende Resultate bekam:

	1.	2.	3.
Kieselerde	43,51	44,60	44,95
Thonerde	25,81	30,10	30,70
Eisenoxyd	6,35 $\dot{F}e$	3,86 $\dot{F}e$	7,22
Talkerde	6,53	6,75	6,04
Manganoxydul	1,72	2,24	1,90
Natron	4,45	Spur	—
Kali	0,94	1,98	1,38
Fluſssäure	0,16	Spur	—
Kalkerde	Spur	1,35	0,95
Wasser	11,66	9,35	8,65
	101,13	100,23	101,79.

Der erste war der gewöhnliche braungrüne, der zweite der schwarze, und der dritte der krystallisirte von der Lovisegrube. Diese Analysen geben die Formel

$$\left.\begin{matrix} Mg \\ mn \\ K \\ N \\ f \end{matrix}\right\} S^2 + 3 \left.\begin{matrix} A \\ F \end{matrix}\right\} S + 2 Aq,$$ oder mit Wegnahme der Substitutionen: $Mg\,S^2 + 3 AS + 2 Aq.$

v. Bonsdorff *) hat dieselbe Zusammensetzung für ein im Granit bei Åbo vorkommendes Mineral gefunden, worin aber die Anzahl der Bestandtheile nicht so groſs ist. Es ist auch hier, wie zu Fahlun, von Dichroit begleitet, der hier blaugrau, zu Fahlun aber meist roth ist, und hat, mit Ausnahme des Wassergehaltes, dieselbe Formel. v. Bonsdorff gibt folgende Zusammensetzung an: Kieselerde 45,05, Thonerde 30,05,

*) A. a. O.

Talkerde, verunreinigt durch Manganoxydul, 9,00, Eisenoxydul 5,3, Wasser 10,60. Dieſs gibt die Formel $\left.\begin{matrix}M\\F\end{matrix}\right\}S^2+3AS+2Aq$.

An derselben Stelle kommt in der Grube zu Fahlun noch ein anderes Mineral in gelblich weiſsen kleinen Knollen, von deutlich blättriger Textur vor, welches zuerst von **Wöhler** 1825 beobachtet worden ist. Nach der Analyse vom Graf **Wachtmeister** besteht dasselbe aus: Eigene Fahlunitart.

Kieselerde	59,69
Thonerde	21,70
Talkerde	8,99
Eisenoxydul	1,43
Manganoxydul	1,63
Kali	4,10
Natron	0,68
Zinkoxyd	0,30
Wasser mit Spur von Ammoniak	3,20
	100,72

Es hat dieselbe Formel, wie der Fahlunit, aber mit nur 2 Atomen und Bisilicat im letzten Terme:

$\left.\begin{matrix}M\\f\\mn\\K\\N\end{matrix}\right\}S^2+2AS^2$, und ohne Wasser. Ohne Substitution ist es MS^2+2AS^2 *).

v. **Kobell** *) hat einachsige Glimmer von verschiedenen Fundorten untersucht. Er fand, daſs er sich in seinem Verhalten zur concentrirten Schwefelsäure, wovon er vollständig zersetzt wird, von dem zweiachsigen unterscheide, so daſs man Glimmer.

*) Kastner's Archiv. XII. 29.

dadurch ein Unterscheidungsmittel für beide besitze. Seine Analysen gaben:

	Von Monroe in New-York.	Von Misk bei Orenburg.	Kurosalik a. Grönl.
Kieselerde	40,00	42,12	41,00
Thónerde	16,16	12,83	16,88
Eisenoxyd	7,50	10,38	4,50
Talkerde	21,54	16,15	18,86
Kali	10,83	8,58	8,76
Titansäure	0,20	Eisenoxydul 9,36	5,05
Fluſssäure	0,53	—	Spur
Wasser	3,00	1,07	4,30
	99,76	100,49	99,35.

Hieraus leitet Kobell folgende Formel ab: $\left.\begin{matrix}Mg\\K\\f\end{matrix}\right\}S+\left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\}S$; dieſs ist aber die Zusammensetzungsformel des Granats, wenn man die Möglichkeit eines Alkaligehalts in einem Granat annimmt; und berechnet man diese Analysen, so findet man, daſs Kieselerde im Ueberschuſs bleibt, deren Menge sich noch mehr vergröſsert, wenn man annimmt, daſs die Fluſssäure ein Fluat gebildet habe. Es ist daher wahrscheinlich, daſs wenigstens das Kali in dem Mineral mit einem gröſseren Kieselerdegehalt als in *KS* enthalten sei.

Chlorit. v. Kobell hat ferner auch den Chlorit untersucht, welcher ebenfalls von Schwefelsäure zersetzt wird. Er wählte hierzu 1) eine krystallisirte Varietät von Achmatef in Sibiren, die abgestumpfte, sechsseitige Prismen bildete, eine mit den Abstumpfungsflächen parallele, blättrige Textur hatte, in der Richtung der Längenachse gesehen, smaragdgrün, und senkrecht auf dieselbe gesehen, gelbgrün war, und sich beim Erhitzen in Blättern zer-

theilte; und 2) eine schuppige oder schiefrige, lauchgrüne Chloritmasse aus dem Zillerthal in Tyrol.

	Achmateſ.	Zillerthal.
Kieselerde	31,25	26,51
Thonerde	18,72	21,81
Talkerde	32,08	22,83
Eisenoxydul	5,10	15,00
Wasser	12,63	12,00
	99,78	98,15.

Für diese berechnet er die Formel
$\left.\begin{matrix}Mg\\f\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}A^2\\S^2\end{matrix}\right. + 6Aq$, d. h. ein Gemenge von einem Bialuminat und einem Bisilicat von Talkerde und Eisenoxydul in veränderlichen Verhältnissen; und so schwer es auch ist, in theoretischer Hinsicht einzusehen, warum sich die Kieselerde aus der Verbindung $\left.\begin{matrix}Mg\\f\end{matrix}\right\}S$ durch Thonerde, zu der sie selbst Verwandtschaft hat, sollte verdrängen lassen, so finde ich doch gegenwärtig keine andere Formel, die für diese beiden analytischen Resultate gemeinschaftlich werden könnte, wenn sie anders von der Art sind, daſs sie eine gemeinschaftliche Formel geben müssen.

Endlich hat v. Kobell, im Zusammenhang Talk.
mit dem Vorhergehenden, auch die Zusammensetzung des Talks untersucht. Das Resultat seiner Analyse war:

	Talk vom Greiner in Tyrol	Von Prousiansk Ekatherinenburg.
Kieselerde	62,8	62,80
Talkerde	32,4	31,92
Eisenoxydul mit Spur von Titanoxyd	1,6	1,10
Thonerde	1,0	0,60
Glühverlust	2,3	1,92
	100,1	98,34.

Digitized by Google

Hieraus berechnet er sich die Formel $MS^{2\frac{1}{2}} + Aq$. Diese Zusammensetzung ist jedoch zu gezwungen, als daſs sie nicht einen Fehler im Resultat der Analyse verrathen sollte. Bei Untersuchung von talkhaltigen Mineralien ist es so gewöhnlich, daſs sich mit der Talkerde viel Kieselerde auflöst, und sich nachher damit wieder niederschlägt; bringt man dann nicht diese Kieselerde, durch Auflösung der geglühten Erde in Salzsäure und Abdampfen, zum Gelatiniren, so kann man einen bedeutenden Fehler begehen. Aus der Beschreibung der Analyse geht nicht hervor, daſs Kobell hierauf aufmerksam gewesen ist.

Turmalin. C. G. Gmelin hat eine groſse Anzahl Turmaline untersucht *), ein Mineral, welches bekanntlich Borsäure enthält. Die Menge dieser Säure wurde auf folgende Weise bestimmt: das geschlämmte Turmalinpulver wurde durch Glühen mit kohlensaurem Baryt zersetzt, die Masse in Salzsäure aufgelöst, mit der Vorsicht, daſs keine Säure im Ueberschuſs angewandt wurde, und die Flüssigkeit im Wasserbade eingetrocknet. Die trockne Masse wurde darauf mit Wasser ausgezogen, die Auflösung filtrirt, mit Ammoniak gefällt, zur Trockne verdampft, geglüht und gewogen. Hierauf wurde sie mit Alkohol und ein wenig Salzsäure versetzt, ersterer angezündet und brennen gelassen, und dieſs so oft wiederholt, als noch die Flamme grün gefärbt wurde; dann wurde die Masse wieder eingetrocknet und geglüht, wo dann der Verlust die Menge der weggegangenen Borsäure angab. Gmelin macht sich selbst viele

*) Naturwissenschaftliche Abhandlungen. I. 226. Tübingen 1827 Daraus in Poggend. Ann. IX. 172

Digitized by Google

Einwürfe gegen die Anwendbarkeit dieser Methode zur Analyse, und es lieſsen sich wohl noch mehr anführen; allein so lange man keine bessere hat, muſs man sich mit dieser begnügen.

Gmelin theilt die Turmaline in 3 Klassen, *a*) in solche, die Lithion enthalten, *b*) in solche, die Kali und Natron, und *c*) in solche, die auſser Kali und Natron viel Talkerde enthalten. — Seine Resultate sind folgende:

A. Lithionhaltige Turmaline.

	Rubellit von Rozna.	Ders. von Perm in Sibirien.	Grüner T. a. Brasilien.
Spec. Gew.	2,96	3,059	3,079
Borsäure	5,74	4,18	4,59
Kieselerde	42,13	39,37	36,16
Thonerde	36,43	44,00	40,00
Eisenoxyd-Oxydul	—	—	5,96
Manganoxyd	6,32	5,02	2,14
Kalkerde	1,20	—	—
Kali	2,41	1,29 }	3,59
Lithion	2,04	2,42 }	
Glühverlust	1,31	1,58	1,58
	97,58	97,96	97,02.

B. Kali- und natronhaltige Turmaline.

	Schwarzer von Bovey.	Schw. von Eibenstock.	Grüner von Chesterfield.
Spec. Gew.	3,246	3,123	3,102
Borsäure	4,11	1,89	3,88
Kieselerde	35,20	33,05	38,80
Thonerde	35,50	38,23	39,61
Eisenoxyd-Oxydul	17,86	—	7,43
Eisenoxydul	—	23,86	—
Manganoxyd	0,43	—	2,83
Talkerde	0,70	—	—
Kalkerde	0,55	0,86	—
Natron	2,09	3,17	4,95
Glühverlust	—	0,45	0,78
	96,44	101,51	98,33.

Digitized by Google

C. Talkerdehaltige Turmaline.

	Von Käring-bricka.	Von Rabenstein.	Von Grönland.	Brauner T. vom Gotth.
Spec Gew.	3,044	3,113	3,062	
Borsäure	3,83	4,02	3,63	4,18
Kieselerde	37,65	35,48	38,79	37,81
Thonerde	33,46	34,75	37,19	31,61
Talkerde	10,98	4,68	5,86	5,99
Eisenoxyd-Oxydul	9,38	17,44	5,81	7,17
Manganoxyd	—	1,89	—	1,11
Kali }	2,53	0,48	0,22	1,20
Natron }		1,75	3,13	—
Kalkerde	0,25	—	—	0,98
Glühverlust	0,03	—	1,86	0,24
	98,11	100,49	96,48	90,89

Die Ursache des Verlustes in der letzten von diesen Analysen lieſs sich nicht entdecken. Eine chemische Formel für die Turmaline konnte noch nicht aufgestellt werden. Zu diesen Analysen kann man noch die von Du Menil fügen, von einem schwarzen Turmalin von Theuerdank bei Andreasberg *). Er enthielt Borsäure 2,64, Kieselerde 38,25, Thonerde 32,64, Eisenoxyd-Oxydul 21,45, Manganoxyd 0,45, Talkerde 1,50, Natron 2,70.

Essonit. Laugier **) hat den Kanelstein oder Essonit von Ceylon analysirt, und ihn aus Kieselerde 38, Kalkerde 33, Thonerde 19, Eisenoxyd 7 (Verlust 3) zusammengesetzt gefunden. Diese Analyse stimmt also nahe mit der von Klaproth überein.

*) Kastner's Archiv. XI. 485.

**) Mémoires du Muséum d'hist. nat. 7 Année. p. 336.

Schillerspath.

Köhler *) hat den sogenannten Schillerspath von der Baste auf dem Harz analysirt; er besteht nach ihm aus Kieselerde 43,900, Talkerde 25,856, Eisenoxydul 13,021, Manganoxydul 0,535, Kalkerde 2,642 und Wasser 12,426. Hieraus berechnet er die Formel $MgAq^4 + 4\left\{\begin{matrix}M\\f\\C\end{matrix}\right\}S^2$, so daſs also dieses Mineral dem Serpentin analog zusammengesetzt ist, aber nur halb so viel Hydrat enthält.

Augit.

Kupffer **) hat einige genaue Winkelmessungen von Pyroxenkrystallen geliefert; ich verweise auf die Abhandlung.

Chrysolith.

v. Humboldt ***) brachte aus Mexico (Jacal bei Real del Monte) einen mit Höhlungen erfüllten Obsidian mit, in welchen kleine Krystalle sitzen, die von Del Rio krystallisirter Obsidian genannt worden sind. G. Rose hat gezeigt, daſs sie Chrysolith sind, dessen Krystallisation auf diese Weise besonders merkwürdig ist.

Euklas.

Levy †) hat die Krystallform vom Euklas näher beschrieben. Ich muſs hinsichtlich des Einzelnen, worin er von Haüy abweicht, auf die Beschreibung verweisen.

Allophan.

Walchner ††) hat den Allophan von Gräfenthal analysirt, und ihn aus Kieselerde 24,109, Thonerde 38,763, Kupferoxyd 2,328, Wasser 35,754 zusammengesetzt gefunden. Er nimmt die For-

*) Poggend. Annal. IX. 192.

**) Kastner's Archiv. X. 305.

***) Poggend. Annal. X. 323.

†) A. a. O. IX. 283.

††) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XIX. 155

Digitized by Google

mel $AS^{\frac{2}{3}}+5Aq$ an, die sowohl unrichtig gerechnet, als auch unwahrscheinlich ist. Man hat keinen Grund, ein Mineral von der Beschaffenheit des Allophans für eine ungemengte Verbindung zu halten, ungeachtet diese Zusammensetzung mit der Formel $CuAq + AAq + 2ASAq^2$ ganz gut übereinstimmt; aber andere Allophane haben andere Resultate gegeben.

Bolus. Wackenroder *) hat einen Bolus von Säsebühl analysirt, und ihn aus Kieselerde 41,9, Thonerde 20,9, Eisenoxyd 12,2, Wasser 24,9 zusammengesetzt gefunden. Wackenroder gibt mehrere Formeln für seine Zusammensetzung, die alle dahinausgehen, ihn als eine Verbindung von Eisenoxydhydrat, Thonerdehydrat und Kieselerdehydrat zu betrachten, wie z. B. $2FAq+8AAq+9S^2Aq$; dieſs ist ungefähr so, als wenn man das krysstallisirte Glaubersalz aus $\dot{N}aAq^4+\dot{S}Aq^6$ zusammengesetzt betrachten wollte. Dagegen scheint es ziemlich natürlich, dieses Mineralproduct für $AS^2 + 2Aq$ zu halten, gemengt mit ein wenig Fe^2Aq oder gewöhnlichem Eisenoxydhydrat, wovon es die braune Farbe hat.

Mondmilch. Walchner **) hat die Substanz untersucht, welche in einer sogenannten Mondmilch aufgeschlämmt war, einer weiſsen, milchichten Flüssigkeit, die beim Sprengen aus einer Grauwackekluft bei Oberwehler im Breisgau ausfloſs; er fand sie aus Kieselerde 49,58, Thonerde 30,05, Wasser 13,07 zusammengesetzt. Wegen Mangels an Material konnte er nicht bestimmen, ob Alkali darin enthalten war. Auf jeden Fall sieht

---

*) Kastner's Archiv. XI. 466.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 249.

man, daſs sie sich in der Zusammensetzung der vorhergehenden nähert, und nahe ein wasserhaltiges Bisilicat von Thonerde ist.

Grünes pulverförmiges Mineral.

Du Menil *) hat ein pulverförmiges, grünes Mineral vom silbernen Bär bei Andreasberg untersucht, und es aus Kieselerde 41,00, Eisenoxydul 26,98, Thonerde 6,00, Kalkerde 2,73, Wasser 23,25 zusammengesetzt gefunden. Hiernach stellt er die Formel $\left.\begin{matrix}Al\\Ca\end{matrix}\right\} S^2 + 2\overset{2}{Fe}S^2 + 6Aq$ auf. Du Menil, welcher schon lange unsere chemische Nomenclatur durch Einführung verschiedener wohllautender, neuer Namen, wie Siliciumoxyd, siliciumsaure Salze, Calciumoxyd, Talciumoxyd, Alumiumoxyd (zuweilen Aluminiumoxyd), Eisenprot-, Mittel- und Per-Oxyd u. a., die ein Beweis seiner strengen Consequenz sind, zu verbessern suchte, hat in dieser Abhandlung wieder einige neue Zusätze zu den von ihm in der Wissenschaft eingeführten Neuerungen gefügt, nämlich 1) eine Aenderung in der analytischen Methode, die darin besteht, solche Verbindungen, die sich zwar mit kohlensaurem Kali zersetzen lassen, nicht mit diesem, sondern mit Kalihydrat zu schmelzen, wovon er bei dieser Analyse ein Beispiel gegeben hat; 2) bei Aufstellung der Formeln, als isomorph oder einander ersetzend, Oxyde mit einer ungleichen Anzahl von Sauerstoffatomen zusammenzustellen, was gewiſs bequem ist, wenn sich die Formel nicht auf andere Weise zusammenpassen läſst, und 3) eine neue Bezeichnungsmethode, die darin besteht, daſs man mit einer Zahl über dem Radical die Oxydationsstufe aus-

*) Kastner's Archiv. X. 292.

Digitized by Google

drückt, in Folge dessen in der angeführten Formel $2\overset{2}{Fe}$ 2 Atome Eisenoxydul bedeutet, was z. B. für 2 Atome von einem basischen Eisenoxydul-Silicat $2\overset{2}{F}{}^{2}S$ gibt, — gewiſs eine mit Zahlen decorirte Formel.

Ilmenit.

Unter dem Namen *Ilmenit* hat Kupffer ein vom Ilmensee in Sibirien herstammendes Mineral beschrieben, und seine Krystallform genau gemessen *). G. Rose hat ebenfalls die Form dieses Minerals untersucht **), aber mit anderen Resultaten, und hat zugleich gezeigt, daſs dieses Mineral krystallisirtes Titaneisen ist ***).

Weiſses Eisenmineral mit Wasser.

Lassaigne †) hat ein weiſses Eisenmineral von Tinzen in Graubünden untersucht. Es bildet weiſse, etwas in's Gelbe ziehende, rhomboëdrische Krystalle, und besteht aus kohlensaurem Kalk 47,46, kohlensaurer Talkerde 19,33, kohlensaurem Eisenoxydul 11,08, und Wasser 22,13. Der Wassergehalt ist hierbei das Merkwürdigste, denn es ist nicht bekannt, daſs eines von diesen kohlensauren Salzen, die rhomboëdrisch

*) Kastner's Archiv. X. 1.

**) Poggend. Annal. IX. 286.

***) Kupffer erwähnt in der angeführten Abhandlung noch eines anderen, ebenfalls vom Mineralienhändler Menge aus Sibirien mitgebrachten Minerals, welches sich vor'm Löthrohr wie Gadolinit verhalte, ungeachtet es in seiner Form davon abweiche. Dieses Mineral, von dem mir sowohl Prof. Kupffer in Kasan, als auch Prof. Engelhardt in Dorpat Exemplare mitzutheilen die Güte hatten, ist kein Gadolinit, sondern ein ganz neues, worin Titansäure der electronegative Bestandtheil, und die Base eine von den Erden zu sein scheint, die mit Borax ein unklares Glas geben.

†) Annales de Ch. et Ph. XXXV. 93.

Digitized by Google

drisch krystallisirt sind, Wasser enthalte. Lassaigne findet es zusammengesetzt aus

$$\dot{F}e\ddot{C} + 3\dot{M}g\ddot{C} + 5\dot{C}a\ddot{C} + 13\dot{H}.$$

Eisenhaltige Talkspathe.

Stromeyer *) hat vier verschiedene Talkspathe untersucht, und sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Fassa in Tyrol.	Zillerthal, roth. Kopf.	St. Gotthardt.	Hall in Tyrol.
Kohlensaure Talkerde	82,89	84,79	87,56	89,70
Kohlensaures Eisenoxydul	16,97	13,82	10,52	8,02
Kohlensaures Manganoxydul	0,78	0,69	0,99	2,44

Der letztere enthielt 0,11 eingemengte Kohle, wovon seine schwarze Farbe herrührte.

Magnus **) hat dasselbe Mineral von Pfitsch in Tyrol untersucht, und darin kohlensaure Talkerde 82,91, kohlensaures Eisenoxydul 15,59, und kohlensaures Manganoxydul 1,19 gefunden. Uebergeht man den Mangangehalt, so besteht es gerade aus 2 At. Eisensalz und 7 At. Talkerdesalz.

Kohlensaures Eisenoxydul, Manganoxydul.

Magnus hat auch den Spatheisenstein von Ehrenfriedersdorff untersucht; er bestand aus kohlensaurem Eisenoxydul 59,99 und kohlensaurem Manganoxydul 40,66, oder $2\dot{M}n\ddot{C} + 3\dot{F}e\ddot{C}$.

Magnesia alba.

Bei Hoboken (New Jersey), in Nordamerika, kommt kohlensaure Magnesia als ein weifses, pulverförmiges Mineral vor. Es ist von Graf Trolle-Wachtmeister ***) untersucht worden, der es zusammengesetzt fand aus: Talkerde 42,41, Koh-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XVI. 219.

**) Poggend. Ann. X. 145.

***) K. V. Acad. Handl. 1827. p. 17.

Digitized by Google

lensäure 36,82, Wasser 18,53, Kieselerde 0,57, Eisenoxyd 0,27, unlöslicher, pulverförmiger Bergart 1,39, was, mit Abzug der fremden Einmengungen, ganz mit der Zusammensetzung der Magnesia alba übereinkommt, d. h. $\dot{Mg}\dot{H}^4 + 3\dot{Mg}\ddot{C}$.

Gay-Luſsit. W. Philipps *) hat Winkelmessungen über die Krystallform des Gay-Lussits angestellt, und sie anders, als sie Cordier angegeben hat (Jahresbericht 1828., pag. 178.), gefunden.

Limonit. Wiegemann hat zu beweisen gesucht, daſs das in den Torfmooren zuweilen vorkommende erdförmige, phosphorsäurehaltige Eisenerz, das Limonit genannt worden ist, eine Verbindung von Humus mit Eisenoxydul und zugleich phosphorsaurem Eisenoxydul enthalte, und hat von solchen Limoniten zwei Analysen mitgetheilt **). Der eine war ein gewöhnliches Sumpferz, von Hagenbruche bei Braunschweig, welches 66 Eisenoxydul, 7 Phosphorsäure, 14 Humus und 13 Wasser enthielt; das andere war erdförmiges, blaues phosphorsaures Eisenoxyd und bestand aus 42 Eisenoxydul, 28 Phosphorsäure, 4 Humus und 26 Wasser. — Wie man auch die in diesen Eisenerzen befindliche Torfsubstanz betrachten mag, so ist es doch ziemlich sicher, daſs in dem ersteren von diesen Erzen das angegebene Eisenoxydul darin dem gröſsten Theil nach als Oxyd enthalten sein muſs, da in allen basischen wasserhaltigen Eisensalzen der Ueberschuſs an Oxyd sich immer oxydirt, und von dem blauen Eisensalz weiſs man, daſs ein groſser Theil der Basis darin als Oxyd enthalten ist.

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 263.

**) Kastner's Archiv. XII. 415.

Auf dem Besitzthum Wendalen in Heda Kirchspiel (in Härjedalen) hat man in einem Moor, etwas unter der Oberfläche, eine sehr bedeutende Schicht von erdförmigem, phosphorsaurem Eisenoxydul gefunden. Es ist ganz weiſs, wenn es herausgenommen wird, wird aber in der Luft recht schön blau, und ist deshalb schon von den Leuten als Farbe zum Anstreichen gebraucht worden. Phosphorsaures Eisenoxydul.

Vernon *) hat gefunden, daſs das orangefarbene phosphorsaure Blei, von Wanlockhead in England, 1,2 Procent chromsaures Bleioxyd enthält. Phosphorsaures Blei.

In Schlesien hat man, unweit Jordansmühle bei Steine, Türkis in einem Kieselschiefer gefunden. Er ist von John analysirt worden **), nach welchem er aus Thonerde 44,5, Phosphorsäure 30,90, Kupferoxyd 3,75, Eisenoxydul 1,8 und Wasser 19,0 besteht. Dieses Resultat stimmt mit keinen bestimmten Verhältnissen überein. Türkis.

Levy hat die Krystallform der natürlichen phosphorsauren Talkerde (des Wagnerits) bestimmt; ich muſs hinsichtlich der Resultate auf die Abhandlung verweisen ***). Wagnerit.

Nachdem es durch die Untersuchungen von Wöhler (Jahresbericht 1827., pag. 219.) bekannt geworden war, daſs das natürliche phosphorsaure Blei nicht reines basisches phosphorsaurse Bleioxyd, sondern eine Verbindung von $P\mathrm{Cl} + 3\dot{P}b^{3}\ddot{P}$ ist, wurde es höchst wahrscheinlich, daſs auch der Apatit, dessen Krystallform ganz Apatit.

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 321.

**) Bullet. univers. 1827. Scienc. nat. p. 440.

***) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 133.

mit der der Bleiverbindung übereinstimmt, eine analoge Zusammensetzung haben werde. Eine ausführliche Untersuchung ist nun hierüber von Gustav Rose *) angestellt worden, welcher, durch die Analyse von Apatitkrystallen von nicht weniger als acht verschiedenen Fundorten, fand, daſs auch der Apatit eine analoge Verbindung von einem basischen phosphorsauren Kalksalz mit nicht allein Chlorcalcium, sondern auch Fluorcalcium ist. Letzteres ist oft, gegen ersteres, in überwiegender Menge vorhanden, so daſs in demjenigen, welcher die gröſste Menge Chlor enthielt (von Snarum in Norwegen) der Chlorapatit 40,3, und der Fluorapatit 59,7 vom Gewicht des ganzen Apatits ausmachte. Da sich das Fluor in mehreren seiner Verbindungen mit Chlor isomorph gezeigt hat, so ist dieser Umstand leicht zu erklären. Die meisten Apatite sind $CaF + 3\,\dot{Ca}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, mit geringem Chlorgehalt, aber die allen gemeinschaftliche Formel ist $\left.\begin{matrix}CaF\\ CaCl\end{matrix}\right\} + 3\,\dot{Ca}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Polyhalit. Haidinger **) hat den Polyhalit in plattgedrückten, sechsseitigen Prismen krystallisirt gefunden; diese Krystalle sind noch keiner Analyse unterworfen worden, die ohne Zweifel einen bestimmteren Begriff von der Zusammensetzung dieses Minerals geben würde, als durch die Analyse der gemengten strahligen Masse erhalten werden konnte.

Misy. Du Menil ***) hat ein am Rammelsberg auf dem Harz vorkommendes, daselbst Misy ge-

*) Poggend. Annal. IX. 185.

**) A. a. O. XI. 466.

***) Kastner's Archiv. XI. 488.

Digitized by Google

nanntes Salz untersucht, und es zusammengesetzt gefunden aus: schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenoxydul (worin er eine eigene Oxydationsstufe des Eisens annimmt, und es daher Eisenmitteloxydsulphat nennt) 42,53, schwefelsaurem Manganoxydul 3,42, schwefelsaurem Kupferoxyd 3,11, schwefelsaurem Zinkoxyd 5,98, schwefelsaurer Thonerde 5,41, Wasser (Verlust mit eingerechnet) 39,55.

Kalkschwerspath.

Nach **Breithaupt** *) ist der bei Freiberg vorkommende, sogenannte krummschaalige Schwerspath, der ein geringeres spec. Gewicht als der gewöhnliche hat, =4,0:4,3, ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Baryt; er nennt denselben *Kalkschwerspath.*

Leuchtender Fluſsspath.

Bekanntlich hat der Fluſsspath von Nertschinsk in Sibirien (der Chlorophan) die Eigenschaft, beim gelinden Erwärmen zu leuchten; seitdem hat man aber von Adontschelon in Sibirien einen Fluſsspath erhalten, der, so lange er am Tage dem freien Zutritt des Tageslichts ausgesetzt ist, bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln zu leuchten fortfährt **). Als er eine Woche lang vor'm Zutritt des Lichtes bewahrt gelegen hatte, leuchtete er nicht mehr. Bei 0° ist das Licht schwach oder ganz mangelnd, aber darüber leuchtet es so stark, daſs sich dadurch bei +20° in Entfernung von einigen Linien Buchstaben erkennen lassen; in warmem Wasser leuchtet er noch stärker, und bei +300° so stark, daſs man in einer Entfernung von 7½ Zoll lesen kann, aber dann leuchtet er bei gewöhnlicher Temperatur

*) Poggend. Annal. IX. 497.

**) Quaterly Journal of Science N. S. I. 232.

Digitized by Google

schwächer; jedoch stellt sich dieses stärkere Leuchtvermögen wieder ein, wenn man ihn einige Zeit lang dem Sonnenlicht aussetzt. Diese Versuche sind von Becquerel angestellt worden. Nach Marx *) bildet dieser Fluſsspath reguläre dodecaëdrische Krystalle mit abgestumpften Kanten und Ecken.

Jodsilber.

Nöggerath **) hat eine nähere Beschreibung vom Jodsilber gegeben. Es kommt in dünnen Platten vor, die in einer serpenthinartigen Gebirgsart feine Spalten auszufüllen scheinen; es hat Fettglanz, ist perlgrau, durchscheinend, gibt einen glänzenden Strich, ist weich, wie Talk, und stark biegsam, und hat groſse Aehnlichkeit mit dem Hornsilber.

Ammoniak in Mineralien.

Zu dem, was ich oben, pag. 115., über die Gegenwart des Ammoniaks in natürlichem Eisenoxyd gesagt habe, will ich noch eine Beobachtung von Bouis ***) fügen, nach welchem der Thongeruch mehrerer Mineralien von einer, in ihren Poren condensirten Portion Ammoniak herrührt. Er fand, daſs wenn sie, nach dem Befeuchten mit etwas kaustischem Kali, unter ein geröthetes Lackmuspapier gelegt wurden, dieses nach einiger Zeit blau wurde, und um so eher, je stärker das Mineral den Thongeruch hatte.

Fluor in Mineralien.

Breithaupt †) hat angegeben, daſs er, in Gesellschaft mit Harcort, in allen zu seinem Feldspath-Genus gehörenden Mineralien, nämlich Periklin, Petalit, Tetartin, Orthoklas, Oligoklas,

---

*) Jahrb. d. Ch. und Ph. XXI. 239.

**) A. a. O. p. 363.

***) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 333.

†) Poggend. Ann. IX. 179.

Digitized by Google

Porzellanit, Labrador und Anorthit, Fluſssäure gefunden habe, und daſs sie sich darin auf die gewöhnliche Weise vor dem Löthrohr entdecken lasse.

Laugier *) hat einen Meteorstein analysirt, der den 15. Jan. 1824 in Ferrara niedergefallen war. Er fand darin Kieselerde 43,75, Eisenoxyd 43, Talkerde 16, Chromoxyd 1,5, Nickeloxyd 1,25, Schwefel 1. Ueberschuſs 4,5, der Sauerstoff, den das Eisen bei der Analyse aufgenommen hatte. Meteorstein.

Im Jahresbericht 1827., pag. 72., erwähnte ich eines bei Sterlitamak, im Orenburgschen Gouvernement in Ruſsland, gefallenen Hagels, der kleine Krystalle von einem Mineral einschloſs. Diese sind von Neljubin **) analysirt worden, welcher sie aus Eisenoxyd 70,0, Manganoxyd 7,5, Talkerde 6,25, Thonerde 3,75, Kieselerde 7,5 und Schwefel zusammengesetzt fand (Verlust 5,0). Bei näherer Betrachtung der analytischen Methode sieht man, daſs diese Analyse nicht zuverlässig sein kann, und so viel sich aus der Beschreibung, verglichen mit dem analytischen Resultat, beurtheilen läſst, scheint dieses Mineral aus kleinen Krystallen von einem verwitterten Schwefelkies, ähnlich dem goldführenden, bestanden zu haben. Steine als Hagelkörner.

Bei einigen über den Bernstein angestellten Versuchen fand ich ***), daſs dieses fossile Harz, auſser seinem, in allen dasselbe nicht zersetzenden Flüssigkeiten unlöslichen Bitumen, zwei Harze, ein flüchtiges Oel und Bernsteinsäure enthält, die mit Aether und Alkohol ausziehbar sind. Bernstein,

*) Annal. de Ch. et. Ph. XXXIV. 139.

**) Kastner's Archiv. X. 378.

***) K. Vet. Acad. Handl. 1827. p. 40.

Digitized by Google

Fein geriebener Bernstein gibt, wie schon Heyer beobachtete, bei der Behandlung mit Aether eine blaſsgelbe Lösung. Mit Wasser destillirt, hinterläſst diese auf dem Wasser ein blaſsgelbes, weiches, stark nach Rosmarin- und Pfeffermünzöl riechendes Harz, welches ein, vielleicht in seinem ursprünglichen Zustand wenig veränderter, natürlicher Balsam zu sein scheint. Wird dieses weiche Harz in einer Retorte mit Wasser gekocht, so geht sein riechendes Oel mit dem Wasser über, und das Harz bleibt nach dem Erkalten gelb, unklar und spröde, aber noch riechend zurück. Das übergegangene Wasser enthält einige Oeltropfen. Das in der Retorte zurückbleibende Wasser enthält Bernsteinsäure aufgelöst, die beim Erkalten krystallisirt. Das Harz besteht aus zweien, die sich durch Auflösung in kochendem Alkohol trennen lassen, bei dessen Erkalten das eine sich niederschlägt, und beim freiwilligen Verdunsten noch vollständiger absetzt, worauf zuletzt das andere allein zurückbleibt. Das erstere ist weiſs, pulverförmig, das letztere klar, gelb, und hält hartnäckig eine Portion vom flüchtigen Oel zurück. Beide verbinden sich mit Alkali, lösen sich aber in der Flüssigkeit, so lange sie überschüssiges Alkali enthält, nicht auf.

Bergtalg. Bei Uznach, nahe bei St. Gallen in der Schweitz, hat man in einem Braunkohlenlager einen sehr schön krystallisirten Bergtalg gefunden, der von Stromeyer untersucht *) und dem Obersten v. Scherer zu Ehren *Schererit* genannt worden ist. Er hat die allgemeinen Hauptcharactere des Bergtalgs, ist farblos, krystallinisch,

*) Kastner's Archiv. X. 113.

schmiltzt bei +45° zu einem ölartigen Liquidum, und wird beim Erstarren wieder krystallinisch. Er läſst sich unverändert überdestilliren, ist brennbar und verbrennt mit klarer Flamme ohne Rückstand. Er ist in Wasser unauflöslich, auflöslich in Alkohol und Aether, und verbindet sich weder mit Alkali noch verdünnten Säuren. Stromeyer vermuthete zwischen diesem Mineral und dem Naphthalin einige Aehnlichkeit, welches letztere er aber nicht selbst zu sehen Gelegenheit hatte. Da ich der Güte des Herrn v. Scherer eine Stufe von diesem Mineral verdanke und es mit dem Naphthalin vergleichen konnte, so kann ich bezeugen, daſs zwischen beiden keine solche Aehnlichkeit statt findet, daſs man diesen Bergtalg, nach dem Vorschlage v. Scheerer's, natürliches Naphthalin nennen könnte. Dagegen verhält es sich, mit unbedeutenden Abweichungen, wie Conybeare's Hatchetin, welches ebenfalls ein Bergtalg ist.

Salpetersäure im Regenwasser.

Zimmermann (früher Professor in Gieſsen) hatte eine groſse Menge Regenwasser untersucht, und glaubte darin mehrere feste Stoffe, z. B. Kalk, Eisenoxyd, Chlorkalium, aber kein Chlornatrium, gefunden zu haben. Sein Nachfolger Liebig, dem die Wissenschaft seit einem sehr kurzen Zeitraum eine Menge wichtiger Entdeckungen zu verdanken hat, setzte diese Versuche fort, aber mit Resultaten, die in Beziehung auf jene Angabe ganz negativ ausfielen. Dagegen fand er, daſs ein durch Verdunsten von einem Regenwasser erhaltener, organischer Rückstand beim Erhitzen Zeichen einer schwachen Detonation, wie von einem eingemengten, salpetersauren Salz, gab. Dieses Regenwasser war bei einem Gewitter gefallen. Bei näherer Untersuchung fand er, daſs

Digitized by Google

in allem, während eines Gewitters gefallenen Regenwasser Salpetersäure enthalten sei, und zwar meistens gesättigt mit Kalk und Ammoniak. Unter 17 Gewitterregen, die untersucht wurden, fehlte die Salpetersäure nicht in einem einzigen, und von 60 anderen Arten Regenwassers fanden sich nur in zwei Spuren davon. Da man weiſs, daſs schon im Kleinen der electrische Funke in feuchter Luft Salpetersäure erzeugt, so ist jene Erscheinung leicht erklärt, und es muſs also jeder Blitz eine nicht unbedeutende Portion Salpetersäure erzeugen.

Entstehung der Mineralquellen

Die Versuche von Struve, um darzuthun, auf welche Art die böhmischen Mineralwasser mit den, in ihnen enthaltenen Stoffen versehen werden (Jahresb. 1828. pag. 207.), sind von Müller, zwar nicht durch Versuche, sondern durch theoretische Ansichten bestritten worden *). Müller hat daselbst eine Idee über die Bildung der Mineralwasser gegeben, die, wenn sie auch nicht aufklärend, doch für den Leser unterhaltend ist. Er sagt: „Die Darstellung der von Steffens gegebenen Erklärung der Entstehung der Salz- und Mineralquellen aus galvanisch-electrischen Prozessen, die zwischen gewissen heterogenen Gebirgsschichten durch Feuchtigkeit vermittelt werden, und aus den Wechselfunctionen, die zwischen Erde und Atmosphäre statt finden, führte von selbst zu der dritten, mit vielen Thatsachen unterstützten Ansicht, wonach in der Erde, als dem Grundorgane alles Lebendigen, an einzelnen Stellen, wie in einzelnen Organen der vegetabilischen und animalischen Individuen, die Intensität ihrer

*) Kastner's Archiv. X. 320.

Thätigkeit, d. h. ihre Wärme, vorzugsweise groſs ist, und wonach in ihr durch dynamische und nicht durch bloſs chemische Prozesse in eben der Art nach einem bestimmten Typus und Zustand ihres Wesens die verschiedentlich modificirten Wässer oder Quellen entstehen dürften, wie in den Pflanzen und Thieren, die zu ihrem Wesen und jedesmaligen Zustande gehörigen Säfte und Flüssigkeiten verschiedener Art gebildet werden.“ Man muſs zugeben, daſs unsere Erde dann mit vielen Nieren versehen ist.

Untersuchungen über Mineralwasser.

Im Laufe des verflossenen Jahres ist eine groſse Anzahl von Untersuchungen über Mineralwasser publicirt worden; ich glaube davon nur die hauptsächlichsten hier anführen zu müssen, und verweise hinsichtlich ihrer Resultate auf die Abhandlungen.

Dr. Wetzler's Bemerkungen, über das Vorkommen natronhaltiger Wässer, enthalten eigentlich Anführungen von Beweisen gegen die von mir in meiner Abhandlung über das Carlsbader Wasser versuchte Vermuthung, daſs kohlensäurehaltige natronhaltige Wässer, wohl überall wo sie vorkommen, mit vulkanischem Terrain im Zusammenhang stehen, wofür nachher Bischof so sprechende Thatsachen gesammelt hat. Kastner's Archiv X. 322. XI. 126.

Derselbe, Vermischte Bemerkungen über die wichtigsten Heilquellen in Böhmen. A. a. O. p. 354.

Kaiser, über die Sauerquellen Graubünden's, den Werth der Mineralquellen und ihrer chemischen Analyse. A. a. O. p. 329.

Derselbe, über das Wirkende in und bei der Therme zu Pfäfers, im Canton St. Gallen.

Ein warmes Quellwasser, welches 0,0004 seines Gewichts von den im Wasser gewöhnlich vorkommenden Salzen enthält. A. a. O. p. 357.

Kastner, Anmerkungen zu der vorhergehenden Abh. A. a. O. p. 368.

Puvis, über das warme Wasser zu Bourbon-Lancy, Dept. Saone et Loire. Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 282.

Boullay und Henry d. ä., Analyse des Wassers zu St. Nectaire. Journal de Pharm. XIII. 87.

Anglada hat gezeigt, daſs nach Verlauf von 60 Jahren die Temperatur der warmen hepatischen Quellen in den östlichen Pyrenäen mehr oder weniger abgenommen habe. Chevallier dagegen hat die Bemerkung gemacht, daſs die Temperatur der Quelle Chaudes-Aigues in Cantal von +60°, wie sie Bosc fand, bis +80°, die sie nun hat, zugenommen habe. A. a. O. p. 451.

Henry d. ä., über die Bildung eines hepatischen Wassers. Bei *Billazai* (Dept. des deux Sevres) kommt ein nicht hepatisches Wasser vor, welches bei seiner Ansammlung in einem Bassin hepatisch wird, und als solches zu Bädern gebraucht wird. Henry hat zu zeigen gesucht, daſs dieſs von der Reduction der darin enthaltenen schwefelsauren Salze zu Sulphureten durch eingemengte organische Stoffe bewirkt werde. A. a. O. p. 493.

Blachet und Lecanu fanden auf den Wandungen in einem Baderaum über dem warmen Wasser bei San Germano, unweit Neapel, eine 2 bis 3 Zoll dicke abgesetzte Kruste, die aus Flocken und feinen Nadeln von Kali- und Ammoniak-Alaun bestand, den sie aus den Däm-

Digitized by Google

pfen des Bades ableiten, was jedoch wohl schwerlich richtig sein möchte. A. a. O. p. 419.

Bischof hat das Lamscheider Mineralwasser untersucht. Es ist ein stark kohlensäurehaltiges Natronwasser, welches in einer Gegend vorkommt, in deren näherer Umgebung man keine vulkanische Ueberreste findet; das Wasser selbst kommt aus einer Uebergansgebirgsart hervor. Bischof macht darauf aufmerksam, daſs solche Wasser überall da gebildet werden konnten, wo Kohlensäure, von einem hohen Druck unterstützt, die Auflösung bewirken könne, wozu nicht immer die Mitwirkung vulkanischer Gebirgsarten nothwendig sei, wiewohl dieses Phänomen gewiſs am allgemeinsten in ihrer Nähe statt finde. Jahresb. der Ch. u. Ph. XXI. 116.

Wasser vom Gesundbrunnen zu Ronneby.

Ich hatte Gelegenheit, in Gesellschaft von Graf Wachtmeister, das Wasser vom Gesundbrunnen zu Ronneby zu untersuchen *); in 1000 Th. dieses Wassers waren enthalten:

Schwefelsaures Eisenoxydul	1,0686
— Zinkoxyd	0,0133
— Manganoxydul	0,0260
Schwefelsaure Kalkerde	0,3705
— Talkerde	0,1716
Ammoniak-Alaun	0,2126
Natron-Alaun	0,4790
Kali-Alaun	0,0433
Chloraluminium	0,0230
Kieselerde	0,1150
	2,5230.

Das specifische Gewicht des Wassers ist 1002,550. Es hat wegen seiner Heilkraft groſsen

*) K. Vet. Acad. Handl. 1827. p. 29.

Ruf. Der Zufall hatte eine Flasche von dem alaunhaltigen, von Marcet analysirten, Wasser von der Insel Wight in meine Hände geführt. Sein spec. Gewicht ist 1007,5. Es ist also viel reicher an Salzen, enthält gleichwohl keine Spur von Kali- oder Ammoniak-Alaun, sondern nur Natron-Alaun, nebst Vitriol, Gyps und Bittersalz.

Waſser vom Fluſse Sagis.

Heſs hat das Waſser aus dem Fluſs Sagis untersucht, der durch die Kirkisischen Steppen zwischen dem See Aral und dem Caspischen Meer flieſst. In 1000 Th. waren 85,9 Th. fester Stoffe enthalten, nämlich Kochsalz 70,598, Chlormagnesium 3,941, Chlorcalcium 4,511, schwefelsaures Natron 6,84. Das gleichzeitige Zusammenvorkommen der beiden letzteren ist nicht wohl einzusehen.

Waſser vom todten Meere.

Das Waſser aus dem todten Meere ist von jeher wegen seines bedeutenden Salzgehaltes merkwürdig gewesen, und deshalb von Mehreren untersucht worden. C. G. Gmelin *) ist der letzte, welcher dasselbe untersucht hat, und zwar mit gröſserer Genauigkeit, als alle seine Vorgänger. Das spec. Gewicht dieses Waſsers bei $+16°,5$ ist 1,21223. Fast eben so fand es auch Marcet 20 Jahre früher. Es enthält in 100 Gewichtstheilen: Waſser 75,4602, Chlorcalcium 3,2141, Chlormagnesium 11,7734, Brommagnesium 0,4393, Kochsalz 7,0777, Chlorkalium 1,6738, Chloraluminium 0,0896, Chlormangan 0,2117, Salmiak 0,0075, schwefelsauren Kalk 0,0527, zusammen 24,5398 feste Bestandtheile.

*) Naturwiſsenschaftliche Abhandl. I. 333. Tübingen 1827.

Digitized by Google

Pflanzenchemie.

Temperatur der Pflanzen.

Die über die innere Temperatur der Pflanzen angestellten Versuche haben erwieſsen, daſs, mit Ausnahme einiger Fälle während einer gewiſsen Vegetationsperiode bei einer und der anderen Pflanze, ihre Temperatur gänzlich von der der umgebenden Luft abhängt, daſs aber gröſsere Bäume selten dieselbe Temperatur wie die Luft haben, aus dem Grunde, weil sie, wegen ihres schlechten Wärmeleitungs-Vermögens, nicht eben so schnell, wie die Luft, ihre innere Temperatur verändern können. Schübler *) hat dieses Resultat älterer Untersuchungen durch erneuerte Versuche bestätigt. So sind die Bäume, bei Sonnenaufgang, wo die Luft immer am kältesten ist, inwendig wärmer als die Luft, und gleich nach Mittag, wo die Lufttemperatur am höchsten ist, kälter. Ungleiche Baumspecies zeigen keinen Unterschied, selbst zwischen ausgetrockneten und lebenden Bäumen ist in dieser Hinsicht keine bemerkenswerthe Verschiedenheit zu sehen. Schübler hat bei einer lange anhaltenden Kälte die Temperatur in lebenden Bäumen bis zu —15° gesunken beobachtet, ohne daſs nachher der Baum dadurch gelitten hätte.

*) Poggend. Annalen X. 581.

Digitized by Google

Wirkung der Gifte auf das Pflanzenleben.

Schübler und **Zeller** *) haben die von Fr. **Marcet** (Jahresb. 1827., p. 239.) über die Wirkung der Gifte auf die Pflanzen angestellten Versuche weiter ausgeführt und bestätigt. Sie beobachteten dabei die Wirkungen dieser Gifte, wenn sie lange in kleineren Dosen angewendet wurden; da aber die Resultate ihrer Versuche eigentlich mehr im Bereiche der Pflanzenphysiologie, als dem der Pflanzenchemie liegen, so begnüge ich mich damit, derselben hier nur erwähnt zu haben.

Wirkung der Gase auf das Pflanzenleben.

Turner und **Christison** **) haben versucht, die Pflanzen in Gemengen von atmosphärischer Luft und anderen fremden Gasen vegetiren zu lassen. Sie fanden dabei, daſs alle letzteren einen schädlichen Einfluſs ausüben. Nur $\frac{1}{9000}$ Schweflichtsäuregas, der Luft, worin eine Pflanze gelassen wurde, beigemengt, hatte schon nach 24 Stunden ihre schädlichen Wirkungen gezeigt, und $\frac{1}{2}$ Procent von diesem Gase in der Luft tödtete die Pflanze schon nach $2\frac{1}{2}$ Stunde. Dieſs setzt jedoch einen fortdauernden Einfluſs voraus, denn wir finden z. B., daſs in der Nähe der Fahluner Grube, wo bei dem Rösten der Erze eine ungeheure Menge von schweflichtsaurem Gas entwickelt wird, Pflanzen gedeihen, und da, wo sich Dammerde findet, Gras wächst. — Salzsäuregas wirkt auf dieselbe Art zerstörend, ist jedoch in gröſserer Menge, als das vorhergehende, nöthig; Chlor und salpetrichte Säure wirken noch langsamer; Schwefelwasserstoffgas zeigt die eigenthüm-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 54.

) **Kastner's Archiv XII. 296.

thümliche Wirkung, daſs die Blätter von dem Blattstiele an zu verwelken anfangen, während dieſs in den sauren Gasen an den Blattspitzen anfängt; aber das Schwefelwasserstoffgas zeigt diese Wirkung nicht eher, als bis die Luft 10 Procent davon enthält. Ammoniakgas wirkt auf gleiche Weise. Cyangas ist für das Pflanzenleben sehr giftig; $\frac{7}{1000}$ davon in der Luft, zeigten schon in 12 Stunden den schädlichen Einfluſs. Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas und Stickstoffoxydulgas zeigen keine merkbare Wirkung.

Wirkung der Blausäure

Goeppert *) hat über die Wirkung der Blausäure auf das Pflanzenleben Versuche angestellt und gefunden, daſs sie in allen Formen, als Gas, als Auflösung in Wasser, in Oel etc., dieselben tödtet; er fand aber auch, daſs Ammoniak, schwefelsaures Cinchonin und Chinin, Schwefelblausäure und das über Cruciferen destillirte Wasser dieselben Wirkungen hervorbrachten.

Elementare Analysen verschiedener Pflanzenstoffe

Fr. Marcet **) hat verschiedene Pflanzenstoffe analysirt. *Stärkegummi:* Kohlenstoff 35,7, Sauerstoff 58,1, Wasserstoff 6,2. *Stärke aus Malz:* Kohlenstoff 41,6, Sauerstoff 51,8, Wasserstoff 6,6. Dieſs weicht so wenig von gewöhnlicher Stärke ab, daſs der Unterschied wohl ein Beobachtungsfehler ist. *Hordein:* Kohlenstoff 44,2, Sauerstoff 47,6, Wasserstoff 6,4, Stickstoff 1,8. Dieſs stimmt mit der Annahme wohl überein, daſs das Hordein ein nicht leicht trennbares Gemenge von Kleie, Stärke und Kleber ist. *Kleber:* Kohlenstoff 55,7, Sauerstoff 22, Wasserstoff 7,8,

*) De acidi hydrocyanici vi in plantas commentatio. Vratislaviae 1827.

**) Annales de Ch. et Ph. XXXVI. 27.

Digitized by Google

Stickſtoff 14,5. Marcet führt an, daſs der durch Alkohol aus dem Kleber ausgezogene Pflanzenleim dieselbe Zusammensetzung habe. *Ferment:* Kohlenstoff 30,5, Sauerstoff 57,4, Wasserstoff 4,5, Stickstoff 7,6. Untersuchungen der Art mangelt ein groſser Theil von dem wissenschaftlichen Werth, den sie haben könnten, dadurch, daſs sie nicht mit absolut reinen und isolirten Materialien angestellt wurden.

Eigene Zusammensetzung der Nahrungsstoffe.

Prout *) hat zu zeigen gesucht, daſs die zu Nahrungsmitteln dienenden Bestandtheile des Pflanzenreichs so zusammengesetzt seien, daſs Wasserstoff und Sauerstoff darin in derselben Proportion wie im Wasser enthalten sind, daſs man sie also als aus Wasser und Kohlenstoff zusammengesetzt betrachten könnte. Er verbrennt dieselben mit Kupferoxyd in einem Apparat, der zugleich ein bestimmtes Volum Sauerstoffgas enthält, und so eingerichtet ist, daſs nachher das Sauerstoffgas über das Kupferoxyd hin- und hergeleitet werden kann, so daſs alles verbrannt und das Kupfer in Oxyd verwandelt wird. Das Endresultat davon ist dasselbe, als wenn die Verbrennung in bloſsem Sauerstoffgas geschehen wäre, und wenn daher der Apparat wieder dieselbe Temperatur, die er vor dem Versuche hatte, angenommen hat, so ist das Volum des Gases unverändert, weil es sich nur in Kohlensäuregas umgewandelt hat. Enthielt die verbrannte Substanz Wasserstoff im Ueberschuſs, so entsteht eine Zusammenziehung, enthielt sie Sauerstoff im Ueberschuſs, eine Ausdehnung des Gases. Folgendes ist das Zahlen-Resultat seiner Versuche:

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 366.

Digitized by Google

	Kohlenstoff	Wasser	Sauerstoff
Rohrzucker.	42,85	57,15	
Honigzucker.	36,36	63,64	
Waizenstärke.	44,0	56,0	
Stärke von Arrowroot.	44,4	55,6	
Weide.	50	50	
Buxbaum.	49,8	50,2	
Milchzucker.	40	60	
Mannazucker.	38,7	61,3	
Arab. Gummi.	41,4	58,6	
Essigsäure.	47,05	52,95	
Oxalsäure.	19,01	42,85	38,11
Citronensäure.	34,28	42,85	22,87
Weinsäure.	32	36	32
Aepfelsäure.	40,68	45,76	13,56
Schleimsäure.	33,33	44,44	22,22

Bei vielen von diesen Analysen ist das Wasser nicht abgeschieden worden, wie z. B. bei der Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure. Der Kohlenstoffgehalt der Aepfelsäure weicht gar zu sehr von dem von Frommherz (Jahresbericht 1828., pag. 213.) angegebenen Resultat ab.

Untersuchungen von dieser Art sind von groſser Wichtigkeit und verdienen alle Aufmerksam-

Digitized by Google

keit, aber ihr Resultat muſs nicht sogleich als richtig angenommen werden; denn derjenige, welcher durch Untersuchungen eine Idee zu beweisen sucht, kann in den Verdacht kommen, nicht mit derselben Aufmerksamkeit, wie er sie auf die für seine Idee sprechenden Umstände verwendet, alle diejenigen zu umfassen, welche seiner Idee entgegen sind. Es müssen daher prüfende Versuche von Anderen abgewartet werden, die mit Sicherheit entscheiden, ob z. B. bei dem Gebrauche von Prout's Instrument und Methode die Möglichkeit, das Kupferoxyd wieder zu oxydiren, so bestimmt ist, und das Volum des Gases sich so genau messen läſst, daſs kleine Quantitäten von Wasserstoff im Ueberschuſs, z. B. ein oder einige Atome, wenn die Substanz viele Atome von jedem Element enthält, ohne alle Zweideutigkeit durch die Volum-Veränderung beobachtet werden können, so daſs keine Schwierigkeiten hinsichtlich der Gleichheit der Temperatur, des Drucks und des Feuchtigkeitszustandes des Gases vor und nach der Operation, der Ungleichheit in dem Vermögen des Kupferoxyds, gasförmige Stoffe zu condensiren, vor und nach dem Glühen, u. dergl. dabei entstehen können. Prout gibt an, daſs seine Beobachtungsfehler nicht gröſser als zwischen 1 und 3 auf 500—800 Volumtheile gewesen seien.

Pflanzensäuren. Citronensäure.

Wenn man, nach Martius *), den Citronensaft mit Eiweiſs versetzt und erhitzt, darauf filtrirt und mit kohlensaurem Kalk sättigt, so erhält man farblose Citronensäure.

Tilloy hat folgende Bereitungsmethode der

---

*) Kastner's Archiv. X. 486.

**) Journ. de Pharm. XIII. 306.

Citronensäure aus Stachelbeeren und Johannisbeeren angegeben: 100 Pfund Johannisbeeren werden zerquetscht, an einem warmen Orte mit Hefe in Gährung versetzt, nach beendigter Gährung ausgepreſst, der Spiritus, wenn man will, abdestillirt, und, nachdem die Hälfte verdunstet ist, die rückständige, von Neuem geseihte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Der citronensaure Kalk wird ausgewaschen und darauf auf die gewöhnliche Weise durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt; die erhaltene Säure wird bis zur Hälfte eingedampft, und wieder mit kohlensaurem Kalk ausgefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, von Neuem durch Schwefelsäure zersetzt, die Auflösung mit Blutlaugenkohle behandelt und darauf bei einer Temperatur von +25° zum krystallisiren abgedampft. Die Säure wird nicht ganz farblos, kann aber durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden. Man erhält ½ Pfund Säure in Krystallen und 8 Quart Branntwein von 56 Procent Alkoholgehalt.

Hare *) hat eine sehr einfache Gewinnungsart der Mekonsäure aus Opium beschrieben, die darin besteht, daſs man eine wäſsrige Infusion von Opium macht, sie filtrirt, mit Bleiessig fällt, den Niederschlag auswäscht und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf man die rothgelbe Flüssigkeit zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle sind gefärbt, können aber durch Sublimation gereinigt werden. Mekonsäure.

Hare hält diese Fällung für eine gute Methode, Opium-Vergiftungen zu entdecken. Man fällt die filtrirte Flüssigkeit mit Bleizucker, sam-

*) Phil. Mag. and. Ann. of. Phil. II. 233.

melt den Niederschlag, scheidet ihn ab und zersetzt ihn mit Schwefelsäure; die saure Flüssigkeit sättigt man dann genau mit Alkali und vermischt sie mit schwefelsaurem Eisenoxyd, wo dann die rothe Farbe des mekonsauren Eisenoxyds zum Vorschein kommt.

Vegetabilische Salzbasen. Chinin und Cinchonin.

In der Sitzung der französischen Akademie der Wissenschaften, am 11. Juni 1827, wurde der für eine Vervollkommnung in der Heilkunde ausgesetzte Montyon'sche Preis von 10,000 Franken Pelletier und Caventou für die Entdekkung der Methode, die wirksamen Bestandtheile der Chinarinde auszuziehen, und in den daraus bereiteten schwefelsauren Salzen von Chinin und Cinchonin zu concentriren, zuerkannt. Die Consumption dieser Salze ist so groſs, daſs im Jahre 1826 in den Apotheken von Pelletier und Levaillant zusammen 1,593 Centner Chinarinde verbraucht wurden, die nach einer Mittelzahl 3 Drachmen (Gros) Salz auf das Pfund gab, was 59,000 Unzen Salze in diesen Fabriken ausmacht; und man hat berechnet, daſs im Ganzen in Paris im J. 1826 nicht weniger als 90,000 Unzen schwefelsaures Salz bereitet worden sind.

Henry d. j. und Plisson *) haben in einer ziemlich ausführlichen Abhandlung zu beweisen gesucht, daſs diese Salzbasen (gegen die Meinung von Robiquet) in der Chinarinde schon fertig gebildet enthalten, und darin mit Chinasäure und einem oder mehreren Farbstoffen (dem Gerbstoff der Chinarinde), die in Beziehung auf sie die Rolle einer Säure spielen, verbunden seien; ferner daſs man aus dem Chinaextract chinasaure Basen

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 165.

angeschossen erhalten könne, wenn man seine Auflösung in wenigem Wasser zuerst mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, darauf, bis fast zur gänzlichen Verschwindung der Farbe, mit Bleioxydhydrat digerirt, und dann die Auflösung filtrirt und abdampft. Man bekommt so das Salz in Krystallen, gemengt mit chinasaurem Kalk, von dem es durch Alkohol getrennt wird, den man in Menge zusetzen muſs, weil das Salz darin schwerlöslich ist; aus seiner Auflösung bekommt man dann das Salz, verunreinigt durch ein in Alkohol lösliches Extract. — Bei Untersuchung des Farbstoffs der Chinarinde haben sie die Umwandlung des China-Gerbstoffs in ersteren gänzlich übersehen.

Verfälschung von schwefelsaurem Chinin.

Stromeyer *) hat ein schwefelsaures Chinin in einer Apotheke mit 15 Procent Borsäure verfälscht gefunden. Das Salz löst sich vollständig in Alkohol auf; wird er aber angezündet, so brennt er, wenigstens zuletzt, mit grüner Flamme, und wird das Salz auf einem Platinblech verbrannt, so bleibt eine schwarze Masse zurück, die das Lackmuspapier röthet.

Essigsaures Morphin.

Geiger **) hat gezeigt, daſs in Alkohol aufgelöstes essigsaures Morphin, wie im Allgemeinen die essigsauren Salze, beim Abdampfen Säure verliert und Morphin absetzt; um daher ein neutrales Salz zu erhalten, muſs man dafür sorgen, daſs die Flüssigkeit einen Ueberschuſs an Säure enthält.

Cynapin.

Ficinus ***) hat angegeben, daſs er in *Aethusa Cynapium* eine vegetabilische Salzbase

*) Kastner's Archiv. XI. 385.

**) Journ. de Pharm. XIII. 261.

***) Kastner's Archiv XI. 144.

gefunden habe, die er *Cynapin* nennt. Es ist sowohl in Wasser als Alkohol, nicht aber in Aether auflöslich, und krystallisirt in rhombischen Prismen. Auch sein schwefelsaures Salz krystallisirt prismatisch.

Jalappin. Im Jahresb. 1826., pag. 247., führte ich Hume's vermeintliche Entdeckung einer Salzbase in der Jalappenwurzel an. Das schwefelsaure Salz von dieser Salzbasis ist nach Guibourt *) ein Doppelsalz von schwefelsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Talkerde, nach Pelletier **) von schwefelsaurem Kalk und Ammoniak. Diese Entdeckung beruhte also auf einem Irrthum.

Solanin. Peschier ***) gibt an, man solle, um das Solanin mit Leichtigkeit rein zu erhalten, die von der Pflanze erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak fällen und den Niederschlag darauf mit destillirtem Essig kochen, welcher das Solanin auflöst, mit Hinterlassung von grünem Satzmehl und einer fetten Materie; worauf man das Solanin mit Ammoniak niederschlägt. Peschier behauptet, die in der Pflanze mit dem Solanin verbundene Säure sei nicht Aepfelsäure, sondern eine andere, eigenthümliche, die er *Acide solanique* nennt.

Indifferente Pflanzenstoffe. Stärke von Arrowroot. Die Arrowroot-Stärke (Jahresb. 1825. p. 205.) ist im Aeuſseren der Kartoffel- und Waizen-Stärke ganz gleich, aber viel theurer, als diese. Pfaff hat gezeigt †), daſs sie von diesen dadurch unterschieden werden kann, daſs wenn von diesen 10 Gran durch Kochen in einer Unze

*) Journ. de Pharm. XIII. 449.

**) A. a. O. p. 387.

***) Journ. de Ch. med. III. 289.

†) A. a. O. p. 569.

Digitized by Google

Wassers aufgelöst, eine consistente, gelatinöse Masse geben, die von Arrowroot nur eine schleimige Flüssigkeit gibt.

Legumin.

Braconnot *) hat bei Gelegenheit einer Analyse der Erbsen den in den Hülsenfrüchten enthaltenen Pflanzenleim untersucht, den er *Legumin* nennt. Er gibt davon mehrere Eigenschaften an, die wesentlich von der von Einhof gegebenen Beschreibung desselben abweichen. Er ist, nach Braconnot, in Alkohol nicht auflöslich. Er setzt sich auf der filtrirten Flüssigkeit, aus der sich die Stärke abgesetzt hat, beim Abdampfen als eine Haut ab. Nach dem Auskochen mit Alkohol, welcher Blattgrün auszieht, hat er das Ansehen von Stärke. Bei dem Trocknen wird er halbdurchscheinend und weiſs. In sehr verdünnten Pflanzensäuren ist er auflöslich, wird aber von concentrirten und den Mineralsäuren daraus niedergeschlagen. Sowohl von den kaustischen als den kohlensauren Alkalien wird er aufgelöst, und mit unlöslichen Erdsalzen verbindet er sich und schlägt sich damit nieder; dieſs ist die Ursache, warum man Erbsen mit hartem Wasser niemals weich kochen kann. Braconnot schreibt dieser Substanz basische Eigenschaften zu. — Sie verdient eine nähere Untersuchung, damit es entschieden werde, ob Braconnot oder Einhof richtiger beobachtet habe.

Althäin.

Im vorhergehenden Jahresb., p. 219., erwähnte ich eines in *Althaea officinalis* aufgefundenen Körpers, der für eine Salzbase gehalten und Althäin genannt wurde. Er ist nachher von Plisson **)

*) Annal. de Ch. et de Ph. XXXIV. 68.

**) A. a. O XXXVI. 175.

untersucht worden, der zu finden glaubte, daſs er, nach dem Auswaschen der grünen Farbe mit Wasser, eigentlich Asparagin sei, dessen Krystallform er habe; auch enthalte er Stickstoff. Durch Kochen mit Bleioxydhydrat soll diese Substanz, nach Plisson, langsam unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt, und in eine Säure umgewandelt werden, die mit dem Bleioxyd zu einem unlöslichen Salz verbunden bleibe. Wird dieses hierauf durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die saure Flüssigkeit abgedampft, so schieſst daraus eine Säure in kleinen, der Borsäure ähnlichen Schuppen an, die bei der Destillation Ammoniak gibt, also Stickstoff enthält, sehr schwach ist, und die neutralen Salzauflösungen von Bleioxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd und alkalischen Erden nicht fällt. Mit Talkerde gibt sie ein zerflieſsliches Salz. Das Asparagin aus Spargeln soll sich eben so verhalten. Für diese neue vegetabilische Säure ist daher der Name Spargelsäure vorgeschlagen worden. Das Asparagin ist auch in den Wurzeln von *Symphytum officinale* enthalten. — Diese Angaben sind einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Ricinusöl. Das Ricinusöl, welches sich durch sehr viele Eigenschaften von anderen fetten Oelen unterscheidet, ist von Bussy und Lecanu *) näher untersucht worden. Sie haben dasselbe sowohl der trocknen Destillation, als auch dem Saponificationsprozeſs unterworfen, und haben gefunden, daſs es dabei ganz andere Producte als die übrigen Oele gibt. *a*) *Destillationsproducte.* Wird Ricinusöl in einer Retorte mit Vorlage bis zu

*) Journal de Pharm. XIII. 57.

+265° erhitzt, so geräth es in's Kochen, und es geht eine flüchtige, ölartige Masse über, ohne daſs sich viel Gas bildet. Wenn sich ungefähr die halbe Menge vom Oel in der Vorlage angesammelt hat, fängt die Masse gewöhnlich auf einmal sich so aufzublähen an, daſs man kaum Zeit hat sie vom Feuer zu nehmen. Beendigt man gerade dann die Operation, so sind noch 63 Proc. vom Gewicht des Oels zurück. Nach dem Erkalten ist diese Masse hellgelb, elastisch, porös und in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich, die nur die möglicherweise noch nicht übergegangenen Destillationsproducte auflösen. Eben so wenig wirken verdünnte Säuren darauf; dagegen löst sie sich in kaustischem Kali sehr leicht auf und bildet eine seifenartige Auflösung. Wieder mit Salzsäure gefällt, ist sie nun sauer, klebrig, in Wasser unlöslich, leichtlöslich in wasserfreiem Alkohol, schwieriger in wasserhaltigem, und schmilzt bei +18° bis 20°. Sie bildet nun eine eigene, von allen früher bekannten verschiedene, fette Säure, die noch keinen Namen bekommen hat. Wird der überdestillirte Theil mit Wasser geschüttelt, so tritt er an dasselbe etwas Essigsäure ab. Mit Wasser umdestillirt, geht ein eigenes, scharfes, riechendes flüchtiges Oel über. Dasselbe hat 0,815 spec. Gew., schmeckt anfangs ätherartig und dann scharf. Es röthet nicht das Lackmuspapier, bekömmt aber diese Eigenschaft in der Luft. Von Alkohol und Aether wird es leicht, von kaustischen Alkalien aber nicht aufgelöst. Lange einer niedrigen Temperatur, von —18° bis 20°, ausgesetzt, schieſst es in Krystallen an; werden diese von dem noch flüssigen Theil getrennt, so verhalten sie sich

etwas verschieden von diesem, und können dann aus ihrer Auflösung in Alkohol oder Aether in fester Form angeschossen erhalten werden. Die Masse, die nach dem Abdestilliren des Oels in der Retorte zurückbleibt, enthält zwei neue fette Säuren, die man am besten so trennt, daſs man die Masse für sich in eine Retorte bringt, und davon $\frac{1}{3}$ abdestillirt, wobei der gröſste Theil der einen Säure übergeht, und ein Gemenge von dieser mit einem groſsen Ueberschuſs der anderen in der Retorte zurückbleibt. Die überdestillirte Säure nennen sie *Ricinsäure* (*Acide ricinique*). Unter +22° ist dieselbe fest und bildet eine krystallinische, perlmutterglänzende Masse, von einem äuſserst beiſsenden Geschmack, der sich nicht sogleich zeigt, aber nachher lange anhält. Bei +22° schmilzt sie zu einem klaren, farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In Wasser ist sie unauflöslich, röthet aber das Lackmuspapier; bei +12° löst 1 Th. Alkohol 3 Th. Ricinsäure auf, und daraus scheidet sich bei starker Abkühlung ein Theil krystallisirt aus. Eben so löslich ist sie in Aether, woraus sich aber bei 0° der gröſste Theil wieder absetzt. Mit den Alkalien bildet sie seifenartige Verbindungen, und mit Talkerde ein in Alkohol lösliches Salz, welches aus dieser Auflösung krystallisirt erhalten werden kann. Sie besteht aus Kohlenstoff 73,56, Wasserstoff 9,86 und Sauerstoff 16,58.

Die weniger flüchtige von diesen Säuren, die in der Retorte zurückbleibt, ist flüssig. Sie nennen dieselbe *Acide elaiodique*, was ich mit *Ricinölsäure* übersetzen will. Sie enthält viel Ricinsäure, die man durch lange Abkühlung bis zu einem

Digitized by Google

oder mehreren Graden unter 0° zum Absetzen bringen kann, worauf man die Ricinölsäure vom Papier, zwischen dem man die Ricinsäure in der Kälte auspreſst, aufsaugen läſst, und sie dann durch Kochen mit Wasser oder Auflösung in Alkohol wieder aus dem Papiere abscheidet. Sie bildet eine gelbe Flüssigkeit von scharfem Geschmack und einem dem flüchtigen Oele nicht unähnlichen Geruch, ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether auflöslich, und leichtauflöslich in den kaustischen Alkalien. Einige Grade unter 0° erstarrt sie. Von der Oelsäure unterscheidet sie sich dadurch, daſs ihre Salze, selbst die mit Talkerde und Bleioxyd, in Alkohol auflöslich sind.

b) *Die Saponification des Ricinusöls* geht sehr leicht und in wenigen Minuten vor sich, wenn man 8 Th. Ricinusöl mit einer lauwarmen Auflösung von 2 Th. Kalihydrat in 2 Th. Wassers vermischt. Ein Ueberschuſs von Alkali verhindert nicht die Auflösung der gebildeten Seife. Hierbei bilden sich, von 100 Th. Ricinusöl, 94 Th. fette Säuren und 8 Th. Oelzucker; der Ueberschuſs ist der Wassergehalt der Producte. Die fetten Säuren sind Ricinsäure und Ricinölsäure, die zugleich eine kleine Menge einer anderen fetten Säure enthalten, welche von den Verfassern *Acide margaritique* genannt worden ist, und die ich *Ricintalgsäure* nennen will; man erhält dieselbe, wenn man die Seife durch Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure in wenigem Alkohol auflöst, und die Auflösung 24 Stunden lang bei +15° bis 18° hinstellt. Dabei scheidet sich die Ricintalgsäure ab, die man zwischen Papier auspreſst. Sie bildet nun eine weiſse, feste und harte Masse, die sich aus einer kochendheiſs gesättigten Auflö-

Digitized by Google

ſung in Alkohol beim Erkalten in glänzenden, weiſsen, sich weich anfühlenden Krystallblättern absetzt. Sie schmilzt erst bei +130°, und bei noch höherer Temperatur destillirt sie, gröſsentheils unverändert, über. In Wasser ist sie unauflöslich. Kochendheiſser Alkohol löst davon $\frac{1}{3}$ seines Gewichts auf, woraus bei +50° der gröſste Theil wieder auskrystallisirt ist. Diese Auflösung röthet stark das Lackmuspapier. Ihre Verbindungen mit Basen bilden eigene Seifenarten. Sie besteht aus Kohlenstoff 79,5, Wasserstoff 10,0, und Sauerstoff 18,6. Von dieser Säure erhält man nur 0,002 vom Gewicht des angewandten Ricinusöls.

Oel aus der Wurzel von Filix Mas.

Bekanntlich enthält die Wurzel von Polypodium Filix mas ein Oel, welches eines der besten wurmtreibenden Mittel ist, und Peschier hat sich bemüht, Methoden zu seiner Extraction aufzufinden, die jedoch sowohl kostbar als unsicher ausfielen. v. Santen schreibt dafür folgende Bereitungsmethode vor *): 1 Th. gepulverte Wurzel wird mit 6 Th. Spiritus von 75 Procent Alkoholgehalt übergossen, und 12 Stunden lang damit digerirt. Hierdurch wird das Harz ausgezogen, worauf man die Tinctur abgieſst und das Pulver auspreſst (der Alkohol wird durch Destillation wieder gewonnen). Aus diesem ausgepreſsten und durch Trocknen wieder vom Alkohol befreiten Rückstand wird das Oel durch Digestion mit 3 Th. Aether ausgezogen. Der Aether wird nachher abgegossen und das Pulver ausgepreſst; den Aether destillirt man alsdann im Wasserbade ab, wo dann das grüne Oel, welches kaum $\frac{1}{2}$ Unze von 1 Pfund Wurzel beträgt, zurückbleibt.

*) Poggend. Annal. IX. 104.

— Tilloy *) bereitet dieses Oel auf folgende Weise: die gepulverte Wurzel wird mit Alkohol (von nicht angegebener Stärke) ausgezogen. Zu dieser Auflösung setzt man eine Auflösung von Bleizucker, so lange als noch etwas niedergeschlagen wird, filtrirt dann, schlägt das überschüssig zugesetzte Blei mit etwas Schwefelsäure nieder, filtrirt wieder, destillirt den Alkohol ab, der eine syrupdicke Flüssigkeit zurückläſst, auf welcher das Oel schwimmt, welches mit ganz wenig Aether vollkommen abgeschieden werden kann. Diese beiden Methoden sind darin von einander verschieden, daſs es möglich sein könnte, daſs das nach der ersteren erhaltene Oel unwirksam wäre, während es nach der zweiten die wirksamen Bestandtheile der Wurzel enthielte; denn Morin fand darin zwei Oele, von denen das eine sowohl in Alkohol als Aether, das andere nur in Aether auflöslich ist.

Verhalten der Oele su salpetersaurem Quecksilberoxdul.

Vor einigen Jahren gab Poutet an, daſs die Eigenschaft des Baumöls, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu einer fast festen Masse zu erstarren, eine sichere Methode darbiete, um die Verfälschung des Baumöls mit Oelen aus Saamen zu entdecken (Jahresb. 1822., pag. 101.). Boudet **) hat nun gezeigt, daſs dieſs auch mit anderen Oelen und besonders mit dem Ricinusöl statt finde, welches dadurch erhärtet und nachher nach der Behandlung mit Alkali eine eigene Säure liefert, die Boudet für eine neue hält. Lescallier ***) hat gefunden, daſs auch Mohnöl und Mandelöl damit fest werden, daſs es aber nicht

*) Journal de Pharm. XIII. 214.

**) A. a. O. p. 37.

***) A. a O. p. 203.

mit den Trocknenden, dem Leinöl und Nuſsöl statt findet. Auſserdem hat er noch Versuche über die Einwirkung dieses Salzes auf Thran, Wachs und Terpenthinöl gemacht.

Wachs. Das Wachs ist von Boudet und Boissenot *) einer Untersuchung unterworfen worden; sie fanden dasselbe, wie es John angegeben hat, zusammengesetzt aus in Alkohol löslichem Cerin und ungelöst bleibendem Myricin, 0,7 von ersterem, und 0,3 von letzterem.

Das Myricin ist grauweiſs, schmilzt bei +65°, löst sich in höchst geringer Menge in kochendem Alkohol auf, und fällt daraus beim Erkalten wieder nieder. Kaustisches Alkali wirkt nicht darauf. Es läſst sich fast ohne Veränderung überdestilliren; aus dem zersetzten Theil entsteht ein wenig brenzliches Oel und Essigsäure, aber keine fette Säure.

Das Cerin schmilzt bei +62°, und ist in kochendem Alkohol und in Aether in bedeutender Menge auflöslich. Von kaustischen Alkalien wird es zersetzt, indem dieselben einen Theil davon verseifen, und einen anderen Theil, als ein neutrales Fett abscheiden, so daſs hierdurch das Cerin in letztgenanntes Fett und in Mangarinsäure, mit Spuren von Oelsäure, aber ohne Bildung von Talgsäure oder Oelzucker, verwandelt wird. Wird die Seife von Cerin abgedampft und mit kochendem Alkohol behandelt, so löst dieser jenes Fett auf, das in isolirtem Zustand folgende Eigenschaften hat: Bei gewöhnlicher Temperatur ist es hart und spröde, schmilzt bei +70°, ist selbst in kochendheiſsem Alkohol schwerlöslich, der dadurch beim

*) A. a. O. p. 38.

beim Erkalten gelatinirt, und löst sich auch in Aether und Terpenthinöl nur schwer auf. Es verbindet sich nicht mit kaustischen Alkalien, und geht bei der Destillation zum Theil unverändert über. Sie haben dasselbe *Cerain* genannt. — Aus der gebildeten Seife scheidet Salzsäure Margarinsäure ab. Diese Säure bildet sich auch bei der Destillation des Cerins. Sie schmilzt bei +58°, und enthält kaum 1 Procent Oelsäure. Bei der Destillation bildet sich keine Benzoësäure (Fettsäure), wie es bei der Destillation mit Talg der Fall ist, und wird Wachs mit nur 1 Proc. Talg versetzt, so läſst sich dieſs durch die trockne Destillation des Wachses entdecken; man wäscht nämlich die Destillationsproducte mit destillirtem Wasser, welches nachher bei der Vermischung mit Bleizucker benzoësaures Blei niederschlägt, während dagegen das Wasser von reinem Wachs nichts fällt.

Verfälschung von Wachs mit Talg.

Schon vor Boudet und Boissenot hatte Frommherz *) gefunden, daſs die krystallisirte Substanz in *Oleum cerae empyreumaticum* eine fette Säure sei, die sich vermittelst Alkohols in perlmutterglänzenden Krystallschuppen abscheiden lasse, und die er für Talgsäure hielt, die aber wohl, nach dem von ihm gefundenen Schmelzpunkt, 54°, Margarinsäure sein muſs.

Die weiſsen Körner im Opodeldoc.

Desmarest **) hat gezeigt, daſs wenn man, bei der Bereitung des Opodeldocs, getrocknete Seife in wasserfreiem Alkohol auflöst, dasselbe klar bleibt, daſs wenn aber die Seife in 10 Th. Alkohol von 87 bis 88 Procent Alkoholgehalt aufgelöst und langsam abgekühlt werde, die schön-

*) A. a. O. p. 213.

**) A. a. O. p. 155.

Digitized by Google

sten Vegetationen erhalten würden. Zusatz von Campher, Ammoniak und dergl. bewirken dabei keine Veränderung. Das Krystallisirte ist margarinsaures und vielleicht auch stearinsaures Natron ohne Ueberschuſs von Säure, welches ohne Gegenwart von Wasser nicht anschieſst, weil es dann kein Krystallwasser vorfindet.

Flüchtige Oele. Bizio *) hat das Stearopten aus mehreren flüchtigen Oelen, wie Citronen-, Lavendel-, Melissen-, Pfeffermünz- und Baldrianoel untersucht. Es krystallisirt erst bei -16° aus diesen Oelen; aus Anis-, Fenchel- und Rosenöl schon bei $+12^{\circ}$. Er nennt das feste flüchtige Oel *Sercusine*, und das flüssige *Igrusine*.

Nelkenöl mit Salzbasen. Bonastre **) hat gezeigt, daſs das Nelkenöl und das Oel von Myrtus Pimenta die, vielen anderen flüchtigen Oelen mangelnde Eigenschaft haben, sich mit Basen zu eigenen, krystallisirenden Salzen verbinden zu können. Seine Versuche sind eigentlich mit dem Nelkenöl angestellt. Man braucht nur das Oel mit gleichen Theilen Natronhydrat in concentrirter Auflösung zu schütteln, um das Gemenge in eine Masse feiner Blättchen zu verwandeln. Vermischt man diese Masse mit Wasser und destillirt, so geht mit dem Wasser nur eine sehr kleine Menge Oels über. Dieses hat nun einen anderen Geruch, und ist in seinen Eigenschaften von dem Nelkenöl verschieden. Beim Erkalten bildet die in der Retorte zurückgebliebene Masse eine Menge nadelförmiger Krystalle, die in 10 bis 12 Th. kalten Wassers auflöslich sind, und den eigenthüm-

---

*) Journ. de Ch. med. III. 383.

**) Annales de Ch. et Ph. XXXV. 274.

lichen brennenden Geschmack des Nelkenöls haben. Mit Kali bekommt man durch dasselbe Verfahren feine krystallinische Blättchen. Ammoniakgas, in das Oel geleitet, macht dasselbe concret, und nach Bonastre bleibt es auch, so lange die Flasche verschlossen ist, fest, schmilzt aber beim Oeffnen und krystallisirt wieder, wenn man sie verkorkt, so lange noch Ammoniak darin enthalten ist. Mit den Hydraten der alkalischen Erden, der Baryt-, Strontian- und Kalkerde, vereinigt sich das Oel im Kochen, und nachdem man die Auflösung kochendheiſs filtrirt hat, setzen sich die Verbindungen der beiden ersteren in feinen nadelförmigen Krystallen ab; die Kalkauflösung aber, die gelbgrün ist, setzt die Verbindung erst beim Abdampfen in Häutchen ab. Durch doppelte Zersetzung können auch mit anderen Basen Verbindungen hervorgebracht werden. Die Talkerde-Verbindung ist in Wasser ganz unlöslich. Wird das Oel mit feingeriebener Bleiglätte und ein wenig Wasser unter beständigem Umrühren gekocht, so vereinigen sie sich zu einer pflasterartigen Masse. Die Auflösung der alkalischen Verbindungen in Wasser schlägt die Eisenoxydulsalze lillafarben, die Eisenoxydsalze mit rother Farbe nieder, die in Violett, und zuletzt in Blau übergeht; die Kupferoxydsalze werden mit brauner, und das basisch essigsaure Bleioxyd mit gelblicher Farbe gefällt. Aus allen diesen Verbindungen scheiden Säuren das Nelkenöl mit dunkelrother Farbe und seinem ursprünglichen Geruch und Geschmack ab, und wird ein solches Gemische destillirt, so geht mit dem Wasser ein reines, farbloses, unverändertes Nelkenöl über. Hinsichtlich der Sättigungscapacität des Oels bekam Bo-

Digitized by Google

nastre abweichende Resultate; die Natron-Verbindung enthielt 18,57 Basis, die Kali-Verbindung 11,69, und die Baryt-Verbindung 39,30, welche Verschiedenheiten von dem ungleichen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in diesen Salzen herrühren.

Fl. Oel von Pelargonium odoratissimum.

Durch Destillation von Pelargonium odoratissimum (Pers.) und Cohobation des Destillats über neue Portionen, erhielt Tissier *) ein farbloses, festes, krystallisirtes Oel, welches nach Rosen roch, mit einem Nachgeruch nach den Blättern von Geranium robertianum.

Entdeckung von Alkohol in flüchtigen Oelen.

Béral **) gibt folgende Vorschrift, um eine Einmengung von Alkohol in flüchtigen Oelen zu entdecken: Jedes flüchtige Oel, worin ein Stückchen Kalium von der Gröſse eines Korns von Semen psyllii (auf 10 bis 12 Tropfen Oel) nicht innerhalb 10 bis 15 Minuten verschwunden ist, enthält entweder keinen Alkohol, oder doch weniger als 4 Procent. Ein Oel dagegen, in welchem das Kalium in 5 Minuten aufgelöst ist, enthält über 4 Procent seines Volums Alkohol.

Ammoniak und flüchtige Oele.

Die von Bonastre angeführte Verbindung des Nelkenöls mit Ammoniak ist auch von Karls ***) gefunden worden. Dieser gibt jedoch an, daſs alle flüchtige Oele, die schwerer als Wasser sind, sich mit Ammoniak zu verbinden scheinen. Das Zimmetöl verbindet sich mit dem Ammoniak zu einer zähen, halbflüssigen Masse, aus welcher das Ammoniak in der Luft nicht verdunstet; und mit dem flüchtigen Bittermandelöl entsteht nach und

*) Journ. de Pharm. XIII. 529.

**) Journ. de Chemie med. III. 381.

***) Poggend. Annal. X. 609.

nach eine ſo feſte Verbindung, daſs ſie ſich, nach dem Trocknen in der Luft, pulvern läſst.

Campher.

Karls *) hat gezeigt, daſs Aether und Alkohol, worin Campher aufgelöst, und deren Volum durch die Gegenwart des letzteren vermehrt iſt, ein dem Volum der Flüſsigkeit proportional vermehrtes Löſungs-Vermögen für Queckſilberchlorid bekommen, das heiſst, daſs auch Campher im flüſsigen Zuſtand dieſes Salz auflöſen kann.

Harze. Styracin.

Bonaſtre **) fand, daſs ſich aus einer Auflöſung von Styrax liquida in Alkohol, die einige Zeit geſtanden hatte, Kryſtalle von einer harzartigen, nicht ſauren Subſtanz abgeſetzt hatten, die er Styracin zu nennen vorſchlägt.

Scammonium.

Planche ***) hat gezeigt, daſs das Harz von Scammonium, nach der Auflöſung in Alkohol, durch Digeſtion mit Blutlaugenkohle farblos erhalten werden kann.

Unverdorben, über das Verhalten der Harze zu Salzbaſen.

Unverdorben †) hat ſeine, im vorigen Jahresbericht, pag. 238., erwähnten Unterſuchungen über die Harze, als electronegative Körper, fortgeſetzt, und hat hauptſächlich die gewöhnlichen Harze der Pinusarten unterſucht.

Er theilt die Harze, in Beziehung auf ihre electronegativen Eigenſchaften, in drei Gruppen ein:

α) Solche, die ſich leicht in flüſsigem kauſtiſchen Ammoniak auflöſen, und deren Auflöſung darin ¼ſtündiges Kochen verträgt, ohne daſs das Harz ſich niederſchlägt, wiewohl ſie bei fortge-

*) A. a. O. p. 611.

**) Journ. de Pharm. XIII. 151.

***) A. a. O. p. 167.

†) Poggend. Annal. XI. 27. 230. 393.

setztem Abdampfen Harzammoniak mit Ueberschuſs an Harz absetzen.

β) Solche, die zwar von kaustischem Ammoniak aufgelöst werden, deren Auflösung aber durch ¼ stündiges Kochen zersetzt wird, indem sich Ammoniakfreies Harz niederschlägt. Diese Harze haben gleichwohl eine so starke Verwandtschaft zum Kupferoxyd, daſs eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol von einer Auflösung des Harzes in Alkohol gefällt wird; auch treiben diese Harze im Kochen die Kohlensäure aus kohlensaurem Natron aus, und lösen sich im Alkali auf.

γ) Solche, die weder von kaustischem Ammoniak aufgelöst werden, noch das essigsaure Kupferoxyd niederschlagen. Jedoch schlagen sie gewöhnlich eine spirituöse Auflösung von essigsaurem Bleioxyd nieder. Von kochendem kohlensauren Natron werden sie nicht aufgelöst.

Die sogenannten Weichharze sind keine selbstständige Verbindungen, sondern Gemenge von flüchtigen oder fetten Oelen mit Harzen, wenigstens waren, nach Unverdorben, alle von ihm untersuchten Weichharze von der Beschaffenheit. Zuweilen ist auch Alkohol, der hartnäckig vom Harz zurückgehalten wird, die Ursache der Weichheit des Harzes, die dann bei starkem Erhitzen verschwindet. Die Harze werden von kaustischen Alkalien aufgelöst, ohne durch die Auflösung in ihrer Natur verändert zu werden, zuweilen aber werden aufgelöste, und selbst trockne und feingepulverte Harze, wenn sie lange dem Zutritt der Luft ausgesetzt sind, in andere Harze verwandelt.

Unverdorben hat sich hauptsächlich bei der Beschreibung von zweien, stark electronegativen Harzen aufgehalten, die im venetianischen

Digitized by Google

Terpenthin, und in dem Tannen- und Fichtenharze enthalten sind, und wovon er das erste *Pininsäure*, und das zweite *Silvinsäure* nennt. Die Benennung Säure, die er hier electronegativen Harzen gibt, gestattet zwar auf der einen Seite, ihre Verbindungen mit Salzbasen nach gleichen Principien wie die Salze zu benennen, was eine groſse Bequemlichkeit ist, gibt aber vielleicht auf der anderen Seite dem Worte Säure eine zu weite Ausdehnung. Jedoch ist dieſs Unverdorben nicht als ein Fehler anzurechnen, fast alle Chemiker begehen ihn, dadurch, daſs wir electronegative Oxyde Säuren nennen; es ist indessen nicht zu bestreiten, daſs wenn man die Bedeutung von Wörtern zu weit ausdehnt, sie immer bedeutungsloser werden, und es wäre einmal Zeit, die Begriffe von chemischen Ausdrücken schärfer, als es gewöhnlich geschieht, festzusetzen. So z. B. wäre es gewiſs recht, das Wort Säure nur auf offenbar saure Körper einzuschränken, und für nicht saure, aber doch electronegative zusammengesetzte Körper andere Ausdrücke zu wählen. — Aber ich komme von dieser Abschweifung auf Unverdorben's verdienstvolle Arbeit zurück.

a) *Pininsäure.* Um auf die Bereitungsmethode der Pininsäure zu kommen, führt er eine Analyse vom venetianischen Terpenthin an, die ich in der Kürze angeben will. — Der Terpenthin wurde mit seinem 20fachen Gewichte Wassers destillirt, bis die Hälfte des Wassers übergegangen war. Dabei wurde gewöhnliches Terpenthinöl erhalten, das abgeschieden wurde. Hierauf wurde frisches Wasser zugegossen, und die Destillation fortgesetzt, wobei ein schwerflieſsendes, sich leicht verharzendes Oel mit dem Wasser lang-

Digitized by Google

sam überdestillirte. Dieses hält **Unverdorben** für eine besondere Art von flüchtigem Oel, welches bei der Destillation und in der Vorlage verharzt werde, und dem Harze so hartnäckig anhänge, daſs dasselbe nach beendigter Destillation noch weich ist. Ohne die Richtigkeit der Existenz dieses weniger flüchtigen Oels im Terpenthin bestreiten zu wollen, muſs ich bemerken, daſs ich immer gegen das Ende der Destillation von natürlichen Balsamen mit Wasser zu finden glaubte, daſs bei dem Kochen eine kleine Portion vom Harze durch Sprützen mechanisch mit den Dämpfen übergeführt werde, sich mit dem Oel verbinde, und in dem Halse der Retorte dickflüssige Streifen bilde.

Das mit dem Harze in der Retorte zurückgebliebene Wasser hinterläſst beim Abdampfen Bernsteinsäure und einen extractartigen Stoff. Diese interessante Bestätigung der Gegenwart der Bernsteinsäure im Terpenthin (Jahresb. 1824. p. 163.) hätte verdient, daſs **Unverdorben** einige von den Versuchen angegeben hätte, wodurch er die in der Flüssigkeit enthaltene Säure erkannt hat, was nur dadurch geschehen ist, daſs sich, nach seiner Angabe, beim Erhitzen aus der trocknen Masse Bernsteinsäure sublimirte.

Das von dem Oele befreite Harz war noch weich und in der Kälte dehnbar. Es wurde in Weingeist von 65 Procent Alkoholgehalt aufgelöst, und diese Auflösung mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entstand. Derselbe bestand aus dem von ihm Pininsäure genannten Harze, verbunden mit Kupferoxyd, dessen Essigsäure in der Auflösung bleibt. Nach dem Abfiltriren des

Digitized by Google

Niederschlags wurde die Flüssigkeit abgedampft, und das überschüssige Kupfersalz mit Wasser ausgezogen. Es blieb dann ein Harz zurück, welches bei der Auflösung in Alkohol noch ein wenig pininsaures Kupferoxyd zurückließs. Dieses Harz ist indifferent, d. h. es hat für sich zu den Basen keine Verwandtschaft, wird nicht von Alkali aufgelöst, wohl aber in einiger Menge von pininsaurem Alkali. Es ist farblos oder wenig gefärbt, ist glänzender als die Pininsäure, und wird nicht von Steinöl aufgelöst.

Aus dem pininsauren Kupferoxyd wurde das electronegative Harz dadurch erhalten, daſs die Verbindung in einem Gemenge von Salzsäure und Alkohol aufgelöst, und die Pininsäure durch Wasser niedergeschlagen, darauf ausgewaschen und durch Kochen mit Wasser vom Alkohol befreit wurde. Gewöhnliches Burgundisches Pech besteht, nach Unverdorben's Versuchen, fast nur aus Pininsäure.

Diese Säure ist in Alkohol, Aether und Petroleum auflöslich, und ihre Auflösung in den beiden ersteren röthet das Lackmuspapier, und zersetzt, besonders in der Wärme, die essigsauren und kohlensauren Salze. Von Terpenthin wird sie farblos erhalten, von Colophonium dagegen ist sie bräunlich, was von einem durch die Hitze braungewordenen electronegativen Harze herrührt, welches derselben hartnäckig anhängt, und ihr sehr ähnlich ist. Wird die Pininsäure in einer Retorte destillirt, so daſs nur $\frac{1}{4}$ ihres Volums zurückbleibt, so ist sie fast gänzlich in dieses electronegative Harz verwandelt, das in Alkohol sehr schwerlöslich ist, und von Unverdorben *Colopholsäure* genannt wird. Unser gewöhnliches Co-

lophonium enthält zuweilen bis $\frac{1}{10}$ Colopholsäure. Die in Alkohol oder Alkali aufgelöste Pininsäure verwandelt sich, der Einwirkung der Luft lange ausgesetzt, in ein viel electronegativeres Harz, d. h. in eine stärkere Säure, die sich durch ihre Unauflöslichkeit in Petroleum von der Pininsäure unterscheidet.

Die pininsauren Salze krystallisiren nicht, sind weder sauer noch basisch, wiewohl die Pininsäure die meisten ihrer Salze im Schmelzen auflöst, und die meisten derselben, wenn sie auch für sich nicht in Alkohol löslich sind, von einer Auflösung von Pininsäure in Alkohol aufgelöst werden. Die Salze mit alkalischer Base sind farblos, harzartig, in reinem Wasser auflöslich, woraus sie aber sowohl von überschüssigem Alkali, als auch von den Salzen anderer Säuren mit derselben Basis, wenn sie in concentrirter Auflösung zugesetzt werden, gefällt werden. Das Ammoniaksalz wird durch $\frac{1}{4}$stündiges Kochen zersetzt, die Pininsäure gehört also zu der zweiten Gruppe der Harze. Die Salze anderer Basen sind in Wasser unlöslich, und werden durch doppelte Zersetzung erhalten, wobei aber der Niederschlag, wenn man sie rein haben will, mit überschüssigem pininsauren Alkali gekocht werden muſs, weil sie sonst basische Salze und freie Pininsäure enthalten. Sie können auch durch Fällung von Auflösungen in Alkohol, so wie auch durch Schmelzen der Säure mit der kohlensauren oder essigsauren Base erhalten werden, indem man nachher den Ueberschuſs an Säure durch Alkohol von 80 Procent Alkoholgehalt auszieht.

Unverdorben hat die meisten dieser Salze beschrieben; im Allgemeinen kommen sie darin

Digitized by Google

mit einander überein, daſs sie in Alkohol unlöslich oder wenigstens nur sehr schwerlöslich sind, dagegen aber von Aether und Terpenthinöl aufgelöst werden. Das pininsaure Silberoxyd bietet einige Eigenthümlichkeiten dar, die eine nähere Ausmittelung verdienen. Es wird von kaustischem Kali, unter Abscheidung von Oxyd, zersetzt; wird aber das Gemische gekocht, so löst sich das Oxyd wieder mit einer tief braunen Farbe auf, und aus dieser Auflösung schlägt Kochsalz kein Chlorsilber nieder; Essigsäure dagegen ein braunes Pulver, welches Unverdorben für eine Verbindung eines umgebildeten Harzes mit Silberoxydul hält. Einer solchen Annahme hätte jedoch ein Beweis für die Existenz eines solchen Oxyduls vorangehen müssen. Denn es ist eben so möglich, daſs diese Veränderungen nur dem Harze angehören. Wird pininsaures Silberoxyd in Terpenthinöl aufgelöst und gekocht, so schlägt sich ein blaues Pulver nieder, welches auf dem Glase, oder wenn es mit einem harten Körper gedrückt wird, metallischen Glanz annimmt. In dünnen Lamellen auf das Glas abgesetzt, ist es, gegen die Sonne oder eine Lichtflamme gehalten, mit rother Farbe durchsichtig. Diese Substanz besteht aus einem umgebildeten Harze und Silbersuboxydul. Das Silber hat also hier zwei neue Oxydationsstufen bekommen. Die letzterwähnte hat etwas für sich, indem nämlich die blaue Verbindung, bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Silber und schwefelsaures Silberoxyd, und mit Salzsäure Chlorsilber und reducirtes Silber gibt, wenn anders nicht diese Reduction der Einwirkung des Harzes im Augenblicke des Freiwerdens zugeschrieben werden kann.

Unverdorben hat eine Vergleichung zwi-

Digitized by Google

schen der Verbindungs-Verwandtschaft der Pininsäure und einiger anderer Säuren zu Basen angestellt, woraus er schlieſst, daſs sie eine stärkere Säure als Essigsäure und Benzoësäure, aber eine schwächere als Oxalsäure und Weinsäure sei, so daſs sie zunächst nach der Bernsteinsäure zu stehen komme. Wiewohl gewiſs viele seiner Versuche diese Meinung zu unterstützen scheinen, so hängen doch immer die Resultate bei dergleichen Versuchen von so vielen anderen Umständen ab, daſs es unmöglich ist zu bestimmen, wieviel auf dem Affinitäts-Unterschied beruht. Es möchte wohl schwerlich mit anderen Ansichten harmoniren, wenn man annähme, daſs ein electronegatives saures Oxyd die Eigenschaften einer Säure in einem geringeren Grade haben solle, als eines, welches nicht sauer ist, und das, in Alkohol aufgelöst, zwar Lackmus röthet, aber als Hydrat diese Eigenschaft nicht hat, und nicht sauer schmeckt.

Bei diesen Vergleichungen führt Unverdorben, unter vielen anderen, eine Thatsache an, die für die Analyse von Gemengen aus Harz und fetten Oelen anwendbar werden kann. Hat man nämlich eine Auflösung von Oelsäure und Margarinsäure mit Pininsäure, und schlägt diese mit essigsaurem Bleioxyd nieder, so läſst sich nachher durch Aether das Bleisalz der fetten Säuren auflösen, während das pininsaure, weil es in Aether unauflöslich ist, ungelöst zurückbleibt.

b) *Silvinsäure.* Dieses eigenthümliche Harz ist hauptsächlich im Tannen- und Fichtenharz enthalten. Unverdorben fand Fichtenharz, welches dem gröſsten Theil nach aus Silvinsäure bestand. Indessen fand er diese Harze von sehr veränderlicher Zusammensetzung, und fand darin

Digitized by Google

Harze von ungleicher Beschaffenheit. Er hat eine Analyse des Harzes von Pinus Abies (aus Sachsen) mitgetheilt. Es wurde in Aether aufgelöst, und diese Auflösung mit essigsaurem Kupferoxyd digerirt; dadurch bildete sich eine im Aether unlösliche Verbindung von Harz mit Kupferoxyd, und eine andere darin auflösliche.

Die unlösliche Verbindung, mit Wasser vom überschüssigen Kupfersalz befreit, und durch Salzsäure und Alkohol zersetzt, gab ein Harz, welches weder Pininsäure noch Silvinsäure ist, welches in Steinöl unlöslich ist, und welches durch eine sehr geringe Menge eines, in kochendem Steinöl auflöslichen Harzes verunreinigt ist. Der im Steinöl unlösliche Theil betrug ungefähr 0,3 vom Gewicht des ganzen Harzes, der vom Steinöl aufgenommene nur eine Spur. Dieses Harz hat im Aeuſseren mit dem Colophon Aehnlichkeit, verbindet sich mit Alkalien und überhaupt Salsbasen, und wetteifert in der Verwandtschaft mit der Pininsäure.

Die in Aether unauflösliche, kupferhaltige Masse hinterlieſs, beim Abdestilliren und Behandeln mit Alkohol von 65 Proc., ein Gemenge von pininsaurem und silvinsaurem Kupferoxyd, die vermittelst wasserfreien Alkohols getrennt wurden, indem dieser das silvinsaure Salz auflöst und das pininsaure ungelöst läſst; die Menge der Pininsäure betrug 0,4, die der Silvinsäure 0,2 vom Gewicht des ganzen Harzes. — Die Alkohol-Auflösung hinterlieſs nach dem Abdampfen ein farbloses Harz, welches von kaltem kaustischen Ammoniak in ein darin auflösliches, und ein darin, und auch in Steinöl unlösliches zerlegt wurde. Das auflösliche betrug ungefähr 0,05, und das un-

Digitized by Google

auflösliche 0,15 vom Gewicht des ganzen Harzes. Auſserdem enthielt dieses flüchtiges Oel. — Ich habe diese Analysen deshalb angeführt, weil sie einen ganz neuen Weg zu dergleichen Untersuchungen darbieten, der gewiſs, wenn er künftig mehr befolgt wird, zu wichtigen Aufschlüssen führen kann.

Die Isolirung der Silvinsäure gibt Unverdorben folgendermaſsen an: Tannen- oder Fichtenharz wird bis zur Abscheidung von allem flüchtigen Oel mit Wasser gekocht, und darauf das Harz mit Alkohol von 65 Proc. übergossen, welcher die Pininsäure und die anderen Harze auflöst, und die Silvinsäure, mit ungefähr 0,04 Pininsäure verunreinigt, zurückläſst. Sie wird nun durch Kochen in Alkohol von derselben Stärke aufgelöst, worauf sie, beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit, in Krystallen anschieſst, die durch erneuerte Krystallisationen ganz frei von Pininsäure erhalten werden. Dieſs geschieht leicht mit einem Mal, wenn man 20 Th. wasserfreien Alkohol mit 1 Th. englischer Schwefelsäure vermischt, darin in der Wärme 10 Th. Silvinsäure auflöst, und das Gemische langsam erkalten läſst, wo dann die Silvinsäure rein und in groſsen Krystallen anschieſst, die man mit Alkohol von 65 Procent abwäscht.

Läſst man die Auflösung von Fichtenharz in kaltem Alkohol verdunsten, so setzt sich ein zähes Harz ab, das nach Verlauf einer Woche voll mit Krystallen von Silvinsäure sitzt. Kalter Alkohol zieht dann das Harz aus, und läſst die Krystalle zurück.

Die Silvinsäure ist farblos, schmilzt erst über $+100^{\circ}$, krystallisirt dann nicht beim Erstarren,

Digitized by Google

sondern bleibt vollkommen klar und durchsichtig, und zerspringt, bei Berührung mit einem harten Körper, unter Decrepitation. Sie hat alle Eigenschaften der Härze, läſst sich in Fäden ausziehen, wenn sie nahe am Erstarren ist, wird durch Reiben electrisch, u. s. w. Ihre Krystallform ist ein rhombisches Prisma, mit zwei breiteren Seitenflächen und vierflächiger Zuspitzung, und erscheint meist tafelförmig. Sie enthält, nach der Behandlung mit Alkohol, chemisch gebundenes Wasser, welches bei einer Temperatur von + 155° nicht abgeschieden wird, sich aber beim Schmelzen mit Bleioxyd entbindet. — Wird die Silvinsäure aus ihrer Verbindung mit Alkali durch eine Säure gefällt, so enthält sie noch mehr chemisch gebundenes Wasser, welches auch das Pulver der krystallisirten beim Kochen mit Wasser aufnimmt; diese Verbindung schmilzt schon bei + 100°, gibt aber das Wasser noch nicht bei + 150° ab. Die Silvinsäure ist in wasserfreiem Alkohol leicht auflöslich. 2 Th. Alkohol und 1 Th. Wasser lösen beim Kochen $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Silvinsäure auf, und behalten nach dem Erkalten $\frac{1}{23}$ aufgelöst. Aus diesen Auflösungen krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten. Wird eine Alkohol-Auflösung mit einer gewissen Menge Wassers gefällt, so scheidet sich eine ölartige Verbindung von Alkohol und Silvinsäure ab, welche in der Luft, oder auch durch Zusatz von mehr Wasser die Silvinsäure absetzt. Diese Säure ist in allen Verhältnissen in fetten und flüchtigen Oelen, in Steinöl, brenzlichen Oelen auflöslich, ohne aber daraus zu krystallisiren. — Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit brauner Farbe aufgelöst, und dabei in Pininsäure umgewandelt, welche durch

Wasser aus der Auflösung niedergeschlagen wird. Wird diese erhitzt, so bildet sich Kohle und Gerbstoff. Von Salpetersäure, die dieselbe schwer angreift, wird sie in ein gelbes Harz verwandelt, welches electronegativer ist, als die Silvinsäure. Bei der Destillation wird sie zersetzt und in einer gewissen Periode, wenn ungefähr $\frac{1}{3}$ abdestillirt ist, in Pininsäure verwandelt, die sich auſserdem auch unter den Destillations-Producten findet, und sowohl in der Retorte als in der Vorlage mit anderen Zersetzungs-Producten gemengt ist, welche Unverdorben näher zu bestimmen gesucht hat.

Was ihre Salze betrifft, so ist die Silvinsäure der Pininsäure so ähnlich, daſs z. B. die eben erwähnten Verbindungen von Silberoxyd auch hier hervorgebracht werden. Ihre Salze krystallisiren nicht, zeigen aber doch Neigung dazu. Ein saures Kalisalz, welches beim Vermischen einer Auflösung der Säure in Alkohol mit einer Auflösung des neutralen Salzes in Alkohol erhalten wird, krystallisirt nach einiger Zeit in feinen Nadeln heraus.

Diesem jungen Chemiker, der so seinen eigenthümlichen Weg zu Entdeckungen geht, muſs man Ausdauer und günstige Umstände zur Fortsetzung seiner Untersuchungen wünschen. Auch wäre es für diejenigen, die von seinen Arbeiten Nutzen haben sollen, ein wesentlicher Umstand, wenn sich Unverdorben ein wenig mehr bemühte, seine an Thatsachen so reiche Abhandlungen in einer mehr überdachten Ordnung zu redigiren, so daſs sie eine leichter faſsliche Uebersicht seiner Entdekkungen und Arbeiten darböten; denn in ihrem bisherigen Zustand, ist ihr Studium eine ziemlich beschwerliche Arbeit gewesen.

Lie-

Digitized by Google

Pflanzenfarben. Indigo.

Liebig *) hat über die Reduction des Indigo's ähnliche Versuche wie ich (vorherg. Jahresb. pag. 256.) angestellt. Da er dabei zu ähnlichen Resultaten und Schlüssen gelangt ist, so halte ich es für überflüssig, sie hier noch besonders anzuführen. Seine wichtige Untersuchung über die Zersetzung des Indigo's durch Salpetersäure werde ich weiter unten anführen.

Farbstoff im Krapp.

Robiquet und Collin haben ihre Versuche über den Farbstoff des Krapps, wovon ich das Hauptresultat im Jahresb. 1828., pag. 265., anführte, fortgesetzt. Sie haben gezeigt, daſs, nachdem der Krapp durch das erste Auspressen Alizarin gegeben hat, und er nachher zweimal nach einander eine halbe Stunde lang jedesmal mit dem 4fachen Gewicht Wassers behandelt und ausgepreſst worden, der gelbe Farbstoff fortgeschafft ist, dessen Abscheidung sonst Monate lang fortgesetztes Auswaschen erfordert; die ausgepreſste Masse wird dann mit 5 bis 6 Th. Wassers übergossen, worin ½ Th. Alaun aufgelöst ist. Hierdurch wird die schön rothe Auflösung erhalten, aus der man nachher den schönen Krapplack niederschlägt. Bei späteren Untersuchungen haben sie gefunden, daſs der vom Alizarin befreite und durch Pressen ausgewaschene Krapp, bei der Digestion mit Aether, an diesen einen purpurrothen Stoff abgibt, welcher sich in schönen Nadeln sublimiren läſst **). Seine Auflösung ist dunkelroth, und auch von Alkali wird er mit hellrother Farbe aufgelöst. — Dieser Farbstoff scheint also mit dem Alizarin nahe verwandt zu sein. Eine, sowohl in wissen-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 269.

**) Journal de Pharm. XIII. 447.

schaftlicher als technischer Hinsicht ganz wichtige Entdeckung von ihnen ist, daſs der Farbstoff des Krapps nicht von Schwefelsäure zerstört wird, während die übrigen Bestandtheile dadurch verkohlt werden. Sie präpariren daher eine Krappkohle, welche den Farbstoff rein enthält. Sie wird erhalten, wenn 1 Th. gepulverter Krapp mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ concentrirter Schwefelsäure vermischt, und so einige Tage stehen gelassen wird; die übrigen Bestandtheile des Krapps werden dann zerstört, und es bleibt eine schwarze, kohlige Materie, aus der mit Wasser alles von der Säure aufgelöste, so wie die freie Säure selbst gut ausgewaschen wird. Aus der kohligen Masse kann nachher der Farbstoff durch Alkohol, und zum Färben vermittelst einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Kali oder auch durch Kochen mit einer Auflösung von Alaun ausgezogen werden. In der alkalischen Auflösung färbt man wie in gewöhnlicher Krapp-Auflösung, und hat dabei den Vortheil, daſs das Alkali verhindert, daſs sich die Farbe auf keine andere, als nur gebeitzte Stellen befestigt. Wird der Farbstoff mit Alaunwasser aus der Krappkohle ausgezogen, so kann daraus auf die gewöhnliche Art Krapplack gemacht werden.

Alizarin, neue Bereitungsart.

Kuhlmann *) hat die Krappwurzel untersucht, um die Angaben von Robiquet und Collin zu controlliren. Ihre Angaben über das Alizarin bestätigte er, und er scheint zu glauben, daſs die von ihm früher angegebene Krystallisation des Krapp-Farbstoffs (Jahresb. 1825., pag. 207.) von eingemengtem, zweifach kohlensaurem Kali hergerührt habe. Für das Alizarin hat er eine

*) Dingler's Polytechn. Journ. XXVII. 205.

sicherere Gewinnungsart angegeben, als die von Robiquet und Collin ist (Jahresbericht 1828., pag. 265.). Die Krappwurzel wird mit vielem Wasser ausgezogen; hierdurch wird kein, oder wenigstens nur so sehr wenig Alizarin aufgelöst, daſs es gar nicht in Betracht kommt. Will man dabei Robiquet's und Collin's Methode zuerst anwenden, so hat man auf diese Art ein wenig Alizarin bekommen; darauf wird der Krapp gewaschen, getrocknet und mit Alkohol digerirt, so lange als dieser noch etwas auflöst. Die Auflösung wird abdestillirt, um den gröſsten Theil des Alkohols wieder zu bekommen, und der Rückstand darauf mit Wasser und Schwefelsäure vermischt. Das Alizarin wird abgeschieden und auf dem Filtrum so lange mit Wasser ausgewaschen, als das ablaufende noch freie Säure enthält. Nach dem Trocknen ist der erhaltene Niederschlag in Aether löslich, woraus das Alizarin in krystallinischen gelben Flittern anschieſst. Durch Sublimation, wobei es etwas zersetzt wird, erhält man es in glänzenden Nadeln.

Xanthin.

Bei diesen Versuchen fand Kuhlmann auch eine Methode, den gelben Farbstoff der Krappwurzel, den er Xanthin nennt, zu isoliren. Man erhält denselben aus der mit Schwefelsäure gefällten Flüssigkeit, wenn die Säure durch im Ueberschuſs zugesetzten Bleizucker niedergeschlagen wird; man filtrirt dann und versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak. Hierdurch fällt eine rosenrothe Verbindung von Xanthin mit Bleioxyd nieder, die man auswäscht und durch Schwefelsäure zersetzt. Die überschüssig zugesetzte Säure wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, die Flüssigkeit zum Extract abgedampft, und dieses mit Alkohol

Digitized by Google

behandelt, welcher das Xanthin auflöst, und dasselbe nach dem Verdunsten zurückläſst.

Folgende Bereitungsmethode hält er gleichwohl für vortheilhafter. Der Krapp wird mit Alkohol extrahirt, und nach der partiellen Abdestillirung des Alkohols das Extract eingetrocknet; dieses wird nun mit Wasser behandelt, welches das Xanthin und einige andere Stoffe auflöst, das Alizarin aber zurückläſst. Die Flüssigkeit wird filtrirt und mit einer Auflösung von Bleizucker im Ueberschuſs versetzt. Dadurch schlägt sich mit dem Bleioxyd ein brauner Pflanzenstoff nieder, welchen Niederschlag man abfiltrirt. Die klare Flüssigkeit wird so lange mit Barytwasser vermischt, als noch ein rother Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Barytwasser ausgewaschen, weil reines Wasser einen Theil des Farbstoffs auflöst. Der Niederschlag wird darauf mit Schwefelsäure zersetzt, deren Ueberschuſs man mit Barytwasser wegnimmt; man filtrirt dann, dampft zur Trockne ab, und zieht die Masse mit Alkohol aus, welches das Xanthin auflöst.

Nach Verdampfung des Alkohols bleibt dieses in Gestalt eines zähen, rothgelben Extracts, mit Spuren von Krystallisation, zurück. Es schmeckt zuerst süſslich, hintennach bitter; es riecht wie die Krappwurzel; in Wasser und in Alkohol ist es leichtlöslich, auch etwas in Aether. Säuren ändern seine Farbe in reines Gelb um, Alkalien färben dasselbe roth. Der europäische Krapp enthält mehr Xanthin als der levantische.

Farbstoff des Weins.

Chevallier *) hat gezeigt, daſs die, als Probe auf ächten rothen Wein, empfohlene Pott-

*) A. a. O. p. 293.

Digitized by Google

aschen-Auflösung ein zuverlässiges Mittel ist, daſs sie den Farbstoff nicht niederschlägt, daſs sie denselben aber, je nach dem Alter des Weins, bouteillengrün oder bräunlich-grün färbt, daſs die ebenfalls als Probe empfohlene Auflösung von essigsaurem Bleioxyd nicht anwendbar ist, weil sie in erweislich ächten Weinen veränderlich gefärbte Niederschläge hervorbringt. Dasselbe gilt vom Bleiessig, der Zinnauflösung und dem Kalkwasser. Das Ammoniak kann wie die Pottasche angewendet werden; und auch Kalithonerde gibt, nach dem Vorschlage von Nees von Esenbeck *) eine sichere Probe. Robiquet und Collin wollen den rothen Farbstoff des Weins krystallisirt erhalten haben.

Bitterer Stoff in *Cassia fistula.*

Nach Caventou enthält das Alkohol-Extract der Röhren-Cassie, nach der Behandlung mit Wasser, welches Harz ungelöst läſst, einen bitteren Stoff, der durch Fällung mit Bleizucker und Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas isolirt werden kann. Er schmeckt äuſserst bitter, krystallisirt nicht, gibt mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure schwerlösliche Niederschläge, wird aber nicht von Essigsäure, Gerbstoff oder Alkalien gefällt.

Bitterer Stoff in *Cicuta virosa.*

Gische hat den giftigen Bestandtheil aus dem Saamen von *Cicuta virosa* auf folgende Art abgeschieden: der Saamen der frischen Pflanze wurde zerquetscht, und mit gebrannter Talkerde oder mit Kali destillirt. Das Destillat war alkalisch, gelb und roch durchdringend narcotisch. Das Ammoniak wurde genau mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab-

---

*) Vergl. m. Lehrb. der Chemie. III. p. 947.

Digitized by Google

gedampſt und nachher durch wasserfreien Alkohol, der das Ammoniaksalz ungelöst lieſs, der bittere Stoff ausgezogen, der nach Verdunstung des Alkohols erhalten wurde. Er krystallisirt nicht, ist nicht alkalisch, ist in Wasser und Alkohol auflöslich, ist sehr giftig und wird von Galläpfelinfusion gefällt. Jod bewirkt in seiner Auflösung einen fleischrothen, starken Niederschlag; und von Zinn- und Quecksilberoxydul-Salzen wird er stark und mit gelber Farbe, von Blei- und Silbersalzen mit grauweiſser, von Alaun nicht gefällt. Von weinsaurem Antimonoxyd-Kali und von kohlensaurem Alkali wird er mit schwarzer, von Kalk- und Barytwasser und deren Salzen mit weiſser Farbe niedergeschlagen, nicht aber von Phosphorsäure oder Oxalsäure. Man könnte fragen, ob nicht die Niederschläge mit Kalk und Baryt von Schwefelsäure herrührten.

Bitterer Stoff in der Digitalis.

Zu den von Le Royer (1826. p. 245.) angeführten Versuchen über die Digitalis gehören nun noch folgende von Dulong d'Astafort. Das Wasser-Extract wird mit Alkohol behandelt, filtrirt, und zur Abscheidung von ein wenig Kali mit Weinsäure vermischt; darauf abgegossen und mit Bleizucker gefällt, filtrirt und der Ueberschuſs von Bleizucker durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Der gröſste Theil des Alkohols wird darauf abdestillirt, der Rückstand eingetrocknet und mit Essigäther behandelt, welcher den bitteren Stoff auflöst und einen möglichen Gehalt von Zucker zurücklassen würde. In Schwefeläther ist der bittere Stoff unauflöslich. Mit Talkerde behandelt verräth er keinen Gehalt einer vegetabilischen Base. Dieser Stoff ist rothgelb, bitter, erweicht, und läſst sich in der Wärme in Fäden

Digitized by Google

ziehen, wird in der Kälte spröde und hart, in der Luft schwach feucht, ist leicht in Alkohol und Wasser löslich, wird von Bleiessig und Galläpfelinfusion gefällt, gibt aber bei der trocknen Destillation keine Spur von Ammoniak.

Schillerstoff.

Raab *) glaubt einen eigenen Pflanzenstoff entdeckt zu haben, den er *Schillerstoff* nennt; er soll in der Quassia enthalten, und die Ursache des Farbenspiels der Tinctur sein, die beim Durchsehen gelb und bei auffallendem Licht blau erscheint. Er hat jedoch diesen Stoff noch nicht isolirt dargestellt. Martius glaubt, daſs er auch in der Rinde der Roſskastanie enthalten sei.

Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe.
a) Durch Salpetersäure.
Eigene Säure von Stärke.

Wenn man, nach Tünnermann **), über 1 Th. Stärke 6 Th. Salpetersäure von 1,295 spec. Gewicht und 2 Th. Wasser bis zur Trockne und völligen Verkohlung des Rückstandes abdestillirt, so findet man in dem Destillat eine Säure, welche, nach der Sättigung der sauren Flüssigkeit mit Alkali, durch Bleizucker niedergeschlagen und vermittelst Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich und ist krystallisirbar. Sie bildet mit Kalk- und Baryterde in Wasser schwerlösliche, jedoch vollständig auflösliche Salze, und eigenthümliche Salze mit Kali und Natron. Das Ammoniaksalz wird bei der gelindesten Erwärmung braun.

Kohlenstickstoffsäure.

Ueber die Substanz, die sich bei der Zerstörung des Indigo's durch Salpetersäure bildet, und die schon längst unter dem Namen Indigbitter bekannt gewesen ist, hat Liebig eine Untersu-

---

*) Kastner's Archiv. X. 121.

**) Jahrb. d. Ch. und Ph. XIX. 121.

Digitized by Google

chung angestellt *), und hat von ihr gezeigt, daſs sie eine eigene Säure ist, die er *Kohlenstickstoffsäure* (*Acide carbazotique*) nennt. Nach folgender Methode erhält man dieselbe rein: Man trägt gröblich zerstoſsenen guten Indigo nach und nach in kleinen Portionen in ungefähr 8 bis 10 mal so viel mäſsig starke Salpetersäure ein. Er wird dabei mit heftigem Aufbrausen zersetzt; wenn sich der Schaum gesetzt hat, erhitzt man die Masse zum Kochen, und gieſst nachher noch so lange in kleinen Quantitäten concentrirte Salpetersäure hinzu, als noch Entwickelung von Stickstoffoxydgas entsteht. Sobald alles, was die Salpetersäure in der Flüssigkeit zerstören kann, von ihr zerstört ist, läſst man sie erkalten, wobei die Kohlenstickstoffsäure in gelben glänzenden Nadeln anschieſst. Bei guter Leitung dieser Operation bleibt weder Harz noch Gerbstoff (die gewöhnlichen Producte von der Einwirkung der Salpetersäure) in der Flüssigkeit zurück. Die saure Mutterlauge gibt mit Wasser einen bedeutenden Niederschlag. Derselbe gibt, nach dem Auswaschen und nachherigem Auflösen in kochendem Wasser, eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure, die beim Erkalten krystallisirt. Diese Säure schmilzt in der Wärme und läſst sich unverändert sublimiren. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ist sie deshalb merkwürdig, daſs sie keinen Wasserstoff enthält.

Liebig fand sie aus Kohlenstoff 36,081, Stickstoff 16,114 und Sauerstoff 47,205 zusammengesetzt, was, in Atome verwandelt, 15 At. Kohlen-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 72. Kastner's Archiv. XIII. 353.

Digitized by Google

stoff, 6 At. Stickstoff und 15 At. Sauerstoff gibt. Ihre Sättigungscapacität ist 3,265 oder $\frac{1}{15}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Bei seinen ersten Versuchen war das analytische Resultat etwas anders ausgefallen, weil sich bei dem Trocknen eine Portion Säure unverändert verflüchtigt hatte; in einer späteren Abhandlung ist dieſs von ihm berichtigt worden. Die Eigenschaft dieser Säure, detonirende Salze zu bilden, gab zu der Vermuthung Anlaſs, daſs diese Salze Doppelsalze mit Salpetersäure seien; aber Liebig fand, daſs das empfindlichste aller Reagentien auf freie Salpetersäure, eine Auflösung von löslichem Indigblau in Wasser, davon nicht verändert werde, und daſs sie bei dem Verbrennen mit chlorsaurem Kali weder salpetrichte Säure noch Stickstoffoxydgas entwickele. Auch sind von Liebig die Salze von dieser Säure mit den Alkalien, den Erden und einigen Metalloxyden beschrieben worden.

Unter der Anleitung von Liebig hat Buff *) einige andere, bei derselben Gelegenheit sich bildende Körper, nämlich die Indigsäure und das Indigharz untersucht. Buff bereitete die Säure auf folgende Art: Zu verdünnter kochender Salpetersäure wurde das Pulver von dem besten Indigo in kleinen Antheilen geschüttet, so lange die Säure noch davon zersetzte. Die Zersetzung geht sehr rasch vor sich; das sich entwickelnde Gas besteht aus gleichen Volumtheilen Kohlensäure und Stickstoffoxydgas. Die kochendheiſse Flüssigkeit wurde von dem ungelösten braunen Pulver abfiltrirt, und beim Erkalten derselben schoſs die Indigsäure an. Durch anhaltende Digestion Indigsäure.

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXI. 38.

Digitized by Google

mit feingeriebener Bleiglätte verliert die Säure ihre Farbe, die von aufgelöstem Harz herrührt; wird die mit dem Bleioxyd digerirte Flüssigkeit noch heiſs mit Schwefelsäure vermischt und filtrirt, so ſchieſst beim Erkalten die Indigsäure farblos an. Wäre sie nicht farblos, so würde sie es durch erneuerte Behandlung mit Bleioxyd werden. Man bekommt ungefähr $\frac{1}{5}$ vom Gewicht des Indigo's Indigsäure. Sie ist sublimirbar und läſst sich in offener Luft entzünden. In kochendheiſsem Wasser ist sie etwas auflöslich, aber von kaltem bedarf sie mehr als 1000 Th. zur Auflösung. Durch Salpetersäure wird sie in Kohlenstickstoffsäure umgeändert. Von Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor erleidet sie keine Veränderung. Nach Buff besteht sie aus Wasserstoff 2,417, Stickstoff 7,225, Kohlenstoff 49,244 und Sauerstoff 44,114; er hält es jedoch für möglich, daſs Wasserstoff nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört. Er fand, daſs sie eine Quantität Basis sättigt, deren Sauerstoff $\frac{1}{16}$ von dem der Säure ist, und daſs ihr Atomgewicht ganz mit dem der Kohlenstickstoffsäure übereinkommt. Wie man auch die gefundenen Zahlen (die überdieſs durch wiederholte Analysen bestätigt wurden) wenden mag, so entstehen immer Brüche in den Atomengewichten; enthält z. B. die Säure Wasserstoff, so ist sie $= 14\,O + 6\,H + 1\frac{1}{4}\,N + 18\frac{3}{4}\,C$, und ohne Wasserstoff $= 16\,O + 1\frac{1}{4}\,N$ und $18\frac{3}{4}\,C$. Das einzige wohl übereinstimmende Verhältniſs war, daſs sich, wie im Indigo, das Volum des Kohlensäuregases zu dem des Stickgases $= 15:1$ verhielt. Wahrscheinlich ist indessen bei dieser Untersuchung irgend ein analytischer Fehler begangen worden, an den man nicht gedacht hat.

Digitized by Google

Die braune, bei der Bildung der Indigsäure ungelöst bleibende Substanz, ist das Indigharz. Es ist mit Salpetersäure zu einem ölartigen Liquidum, einer Art künstlichen Gerbstoffs, verbindbar. Um dasselbe rein zu erhalten, wurde das braune Pulver mit Wasser ausgekocht, darauf in kohlensaurem Natron aufgelöst, und daraus durch eine Säure niedergeschlagen. Seine Menge beträgt ungefähr $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Indigo's. In reinem Zustand ist es sowohl in Wasser als Alkohol unlöslich, aber sowohl in kaustischen als kohlensauren Alkalien auflöslich, und geht überhaupt mit Salzbasen Verbindungen ein. 100 Th. desselben verbinden sich mit 87,44 Th. Bleioxyd. Es war zusammengesetzt aus Wasserstoff 2,101, Stickstoff 13,208, Kohlenstoff 56,281 und Sauerstoff 28,41; aber auch diese Zahlen lassen sich nicht auf ganze relative Atomengewichte reduciren. — Die Zusammensetzungs-Verhältnisse dieser Körper sind von zu groſsem Interesse, als daſs wir sie nicht von Liebig's geschickter Hand ausgemittelt zu sehen hoffen dürften.

Alkohol, seine höchste Dichtigkeit.

Bekanntlich zieht sich der Alkohol, beim Vermischen mit Wasser, allmählig immer mehr in dem Verhältnisse der zugesetzten Wassermenge zusammen, und kommt dann zu einem Maximum, von dem aus die Zusammenziehung wieder geringer wird. Rudberg *) hat durch Versuche gefunden, daſs dieses Maximum von Contraction bei einem Procentgehalt von Alkohol zwischen 53,9 und 54 eintrifft, und daſs das spec. Gewicht des Gemenges bei $+15° = 0,927$ ist. Dieſs kommt mit dem Verhältniſs überein, daſs sich 1 Atom

*) K. V. Acad. Handl. 1827. p. 1.

Alkohol mit 3 Atomen Wasser verbunden hat, und beträgt nach der Rechnung 53,939 Volumtheile Alkohol auf 49,836 Volumtheile Wasser, die sich um 3,775 Volumtheile gerade zu 100 zusammengezogen haben.

Alkoholgehalt des Weins.

Julia-Fontenelle *) hat eine groſse Anzahl von Destillations-Versuchen angestellt, um den Alkoholgehalt der französischen Weine zu bestimmen; seine Resultate weichen sehr von den vor mehreren Jahren von Brande bekannt gemachten ab. Der stärkste war 20jähriger Rivesaltes, der 23,4 Proc. 6gradigen (d. i. von 49 Proc.) Branntwein gab. Im Allgemeinen enthielten die Weine der östlichen Pyrenäen von 20 bis 23 Procent. Bordeauxweine dagegen und Graves, Hermitage, Champagner, Burgunder u. a. bei uns häufiger vorkommende variiren zwischen 12 und 16 Procent. Diese Gehalte an Spiritus scheinen jedoch gar zu niedrig ausgefallen zu sein, wenn anders nicht ein Miſsgriff in der Angabe von Fontenelle's Alcool à 19 degrès liegt.

Zusammensetzung des Alkohols.

Duflos **) hat verschiedene Untersuchungen über den Alkohol angestellt. Er fand seine Zusammensetzung durch Verbrennung mit Kupferoxyd ganz so, wie sie nach de Saussure's letzter, von Gay-Lussac berechneter Analyse schon lange angenommen war. Nachher untersuchte er die Wirkung der Schwefelsäure darauf. Diese Untersuchungen haben zum Endzweck zu zeigen, daſs die Bildung der Weinschwefelsäure in keinem nothwendigen Zusammenhang mit der Aetherbildung steht, und daſs sie beide, obgleich sie

*) Journ. de Ch. med. III. 332.

**) Kastner's Archiv. XII. 129

Digitized by Google

beide in einem Gemische von Schwefelsäure und Alkohol statt ſinden, von einander unabhängig sein können. Das Gemische von Schwefelsäure und Alkohol, wovon gewöhnlich der Aether destillirt wird, gibt, wenn es nicht erwärmt wird, nur Weinschwefelsäure und keinen Aether. Nach den Versuchen von Duflos entsteht die Weinschwefelsäure durch Wasserbildung, indem sich 1 Th. Schwefelsäure in $\dddot{S}\dot{H}^3$, und ein anderer Theil in Weinschwefelsäure umwandelt, dadurch, daſs sie, nach dem Verlust von Sauerstoff, aufnimmt, was nach der Wasserbildung vom Alkohol übrig bleibt. Als er 4 Th. Schwefelsäure von 1,763 spec. Gew. (d. h. $\dddot{S}\dot{H}^2$) und 1 Th. wasserfreien Alkohol anwandte, erhielt er $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure wieder, $2\frac{1}{2}$ Th. hatten sich in Weinschwefelsäure umgewandelt. Ein ähnlicher Versuch mit $\dddot{S}\dot{H}^2$ ist von Mosander angestellt worden, mit dem Erfolge, daſs als Säure und Alkohol eiskalt und in so kleinen Portionen mit einander vermischt wurden, daſs keine Erwärmung entstand, keine Weinschwefelsäure gebildet wurde, daſs aber das Gemische viel von dieser Säure enthielt und sich bräunte, als es bis zu $+90°$ erhitzt wurde. Duflos fand, daſs $\dddot{S}\dot{H}^3$ keine Weinschwefelsäure hervorbringt. Als aber der Alkohol in einem feinen Strom in die bis zum Kochen erhitzte Säure geleitet wurde, so bildete sich Aether, schweflichte Säure und die Stoffe, welche die Säure schwärzen, aber keine Weinschwefelsäure. Duflos berechnet, daſs von 100 Th. Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.), die mit 41,4 Th. wasserfreiem Alkohol vermischt werden, 88 Th. in Weinschwefelsäure, und 22 in wasserhaltigere Schwefelsäure verwandelt werden.

Diese Berechnung, die sich darauf gründet, daſs der in der Weinschwefelsäure enthaltene Stoff Sauerstoff enthalte, kann nicht richtig sein. In dem Weinöl fand Duflos, gegen die Behauptung von Hennel (Jahresb. 1828. p. 276.), keine Schwefelsäure; er glaubt es aus $O^2 C^4 H^5$ zusammengesetzt. Wir werden weiter unten sehen, daſs dem nicht so ist.

Zusammensetzung des Alkohols, Aethers und Weinöls.

Dumas und Boullay d. j. *) haben eine Untersuchung über die Zusammensetzung des Alkohols, Aethers und des Weinöls angestellt, und scheinen diesen Gegenstand nun ganz in's Klare gebracht zu haben. Das Resultat ihrer Analyse vom Alkohol gab:

	Versuch.	Atome.	Rechnung.
Kohlenstoff	52,37	2	52,650
Wasserstoff	13,31	6	12,896
Sauerstoff	34,71	1	34,454.

Daſs der Wasserstoffgehalt in etwas die Berechnung übersteigt, kommt von der Unmöglichkeit, bei den Versuchen alle Feuchtigkeit zu entfernen.

Die Analyse vom Aether gab folgendes Resultat:

	Versuch.	Atome.	Rechnung.
Kohlenstoff	65,05	10	65,31
Wasserstoff	13,85	4	13,33
Sauerstoff	21,24	1	21,36.

Hierdurch sind demnach die schon längst von Gay-Lussac aus dem, mit den Resultaten von de Saussure's Versuchen verglichenen, specifischen Gewicht der Gase, gezogenen Schlüsse über die Zusammensetzung dieser Körper vollkommen bekräftigt.

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 294.

Das Weinöl fanden sie aus 89 Th. Kohlenstoff und 11 Th. Wasserstoff zusammengesetzt, was genau C^2H^3 entspricht.

Zusammensetzung der Weinschwefelsäure.

Die in der Weinschwefelsäure enthaltene Substanz ist Weinöl. Sie analysirten die weinschwefelsauren Salze von Baryt, Kupferoxyd und Bleioxyd; letzteres war jedoch ein saures Salz. Daraus ergab es sich, daſs die Weinschwefelsäure aus $\dddot{S}+2C^2H^3$ oder aus 1 Atom Unterschwefelsäure und 2 Atomen Weinöl besteht; und in allen diesen Salzen waren 5 Atome Krystallwasser enthalten. Die Bildung des Weinöls bei der Aetherbereitung rührt von der Zersetzung der Weinschwefelsäure in Schwefelsäure, schweflichte Säure und Weinöl her. Hierbei entstand jedoch die Frage, ob nicht vielleicht auch die Weinschwefelsäure aus 2 At. Schwefelsäure und 2 At. ölbildendem Gas zusammengesetzt betrachtet werden könne; denn da die Säure nicht wasserfrei erhalten werden kann, und auch aus ihren Salzen sich das Wasser nicht, ohne anfangendes Erscheinen von Weinöl, vollständig austreiben läſst, so enthält sie, wenn man ihr ein Atom Wasser zulegt, die Bestandtheile in dem Verhältniſs wie $2\dddot{S}+4CH^2$. Ohne sich für die eine oder die andere Ansicht entschieden zu erklären, scheinen sie doch die letztere als die wahrscheinlichste zu betrachten.

Aetherarten, die Säuren enthalten; ihre Zusammensetzung.

Dumas und Boullay haben diese Arbeit fortgesetzt, und sie auch auf die Analyse derjenigen Aetherarten erstreckt, welche Säuren enthalten *); und obgleich diese Arbeit schon in das Jahr 1828 fällt, so glaubte ich doch diese ganze

*) Ann. de Ch. et de Ph. XXXVII. 15.

Digitized by Google

interessante Reihe ihrer Untersuchungen über die Aetherarten, da sie mir noch vor dem Druck von diesem Theil des Jahresberichts bekannt wurden, schon hier anführen zu müssen.

Bekanntlich betrachteten Thénard, und nach ihm noch Andere, die Aetherarten mit Säuren als aus wasserfreier Säure und Alkohol zusammengesetzt. Aus Gründen, die ich im Th. III. meines Lehrbuchs der Chemie, p. 1035., entwickelte, und nach dem, was ich schon im vorigen Jahresbericht, pag. 275., anführte, hielt ich es für richtiger, diese Verbindungen als aus Aether und wasserhaltiger Säure zusammengesetzt zu betrachten. Der Unterschied in dieser Ansicht besteht also hauptsächlich darin, daſs nach der einen 1 Atom Wasser zum Aether gelegt wird, wodurch Alkohol entsteht, und nach der anderen 1 At. Wasser zur Säure, wodurch die Flüssigkeit folglich Aether enthielte, und dadurch die die Aetherarten characterisirenden Eigenschaften bekäme.

Dumas und Boullay haben gezeigt, daſs dieses Atom Wasser, dessen ungleiche Position den Unterschied ausmachte, gar nicht in den Aetherarten enthalten ist, sondern daſs, wenn eine solche Aetherart vermittelst einer alkalischen Auflösung in Alkohol und Säure zerlegt wird, der darin enthaltene Aether durch Aufnahme von einem Atom Wasser aus der alkalischen Auflösung in Alkohol verwandelt wird. Sie haben auſserdem 4 solcher Aetherarten verbrannt und ihre elementare Zusammensetzung bestimmt, wobei das Resultat vollkommen die oben angeführte Ansicht bestätigte.

Salpeteräther gab folgendes Resultat:

Ge-

	Gefunden.	Atomenzahl.		Berechnet.
Sauerstoff	41,46	2	4	42,32
Wasserstoff	6,85	5 oder	10	6,60
Kohlenstoff	32,69	2	4	32,35
Stickstoff	19,00	1	2	18,73.

Dieſs stimmt vollkommen mit der Vorstellung überein, daſs der Salpeteräther aus $NO^3 + OC^4H^{10}$, oder aus 1 Atom salpetrichter Säure und 1 Atom Aether zusammengesetzt ist. Das specifische Gewicht seines Gases fanden sie bei $0^m,76 = 2,627$, was mit dem spec. Gewicht übereinstimmt, welches er haben muſs, wenn sich ein Volum salpetrichte Säure und 1 Volum Aether ohne Condensation verbunden haben.

Essigäther war zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atomenzahl.		Berechnet.
Sauerstoff	36,426	1	4	36,00
Wasserstoff	8,755	4 oder	16	8,98
Kohlenstoff	54,820	2	8	55,02.

Dieſs stimmt völlig mit einem analogen Verhältniſs wie bei dem Salpeteräther überein, und gibt die Formel $O^3C^4H^6 + OC^4H^{10}$, oder 1 At. wasserfreie Essigsäure und 1 At. Aether.

Beim Wägen des Essigäther-Gases ergab es sich, daſs dieser Aether sehr lange noch Alkohol zurückbehält, und daſs er, um davon ganz befreit zu werden, 12 bis 15 mal mit Wasser gewaschen, und darauf über Chlorcalcium destillirt werden muſs; bei dieser Reinigung stieg das spec. Gewicht des Gases allmählig von 2,5 zu 3,06. Nimmt man an, daſs sich die 7 einfachen Volumen zu einem einzigen Volum vereinigt haben, so wiegt das Gas dieses Aethers nach der Rechnung 3,0634.

Benzoëäther bestand aus:

Digitized by Google

	Gefunden.	Atomenzahl.	Berechnet.
Sauerstoff	19,10	4	20,10
Wasserstoff	7,87	22	6,90
Kohlenstoff	73,32	19	73,00

was vollkommen mit einem Atom Benzoësäure und einem Atom Aether, $= O^3 C^{15} H^{12} + O C^4 H^{10}$, übereinkommt; und sein Gas wog 5,409 bei $0^m,76$. Wenn sich die 45 einfachen Volumen zu 4 Volumen Aether condensirt haben, so wiegt sein Gas 5,45.

Um zu diesen Versuchen den Aether frei von Alkohol und Benzoësäure zu bekommen, wurde er in einem offenen Gefäſse mit Bleioxyd gekocht, bis daſs der Kochpunkt nicht höher stieg, was erst bei $+209^0$ der Fall war.

Oxaläther wurde von ihnen nach einer, von der gewöhnlichen etwas abweichenden, Methode bereitet; sie vermischten nämlich 2 Th. Kleesalz mit 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Alkohol, destillirten davon alle Flüssigkeit ab, gossen den Alkohol von dem zugleich übergegangenen Aether ab, cohoborbirten ihn noch einmal über die Masse in der Retorte, setzten hierauf noch eine Portion Alkohol zu, und erhielten so bei der dritten Destillation eine neue Portion Aether. Der Alkohol wurde davon abgegossen, der Aether zuerst mit Wasser geschüttelt, und darauf über Bleioxyd gekocht, bis der Kochpunkt unveränderlich blieb, was zwischen $+183^0$ und 184^0 eintraf, woranf der Aether abgegossen und für sich destillirt wurde.

Seine Zusammensetzung war:

	Gefunden.	Atomenzahl.		Berechnet.
Sauerstoff	43,77	2	4	43,43
Wasserstoff	6,62	5 oder	10	6,77
Kohlenstoff	49,61	3	6	49,80

Digitized by Google

was mit $C^2O^3 + OC^4H^{10}$ übereinstimmt. Das spec. Gewicht seines Gases fanden sie bei $0^m,76 = 5,087$, und wenn sich die 10 einfachen Volume zu einem Volum Aether condensirt haben, so wiegt es 5,078.

Man kann also sagen, daſs die Zusammensetzung dieser Aetherarten mit einer Gewiſsheit ausgemittelt worden ist, die wir gegenwärtig vollkommen nennen müssen.

Bei ihren Versuchen über die Zersetzung des Oxaläthers durch Alkali fanden sie, daſs 100 Th. Aether 48,98 Th. Oxalsäure und 62,18 Th. Alkohol geben, was 11,16 mehr beträgt, als der Aether wog. Diese Gewichts-Vermehrung kommt natürlicherweise von dem Wasser her, welches der Aether bei seiner Umwandelung in Alkohol aufnahm, dessen Menge nach der Rechnung 12,24 beträgt. Da bei einem solchen Versuch unmöglich ein Verlust vermieden werden kann, so kann man keine nähere Uebereinstimmung mit der Theorie erwarten.

Bei dem Versuche, in Oxaläther Ammoniakgas zu condensiren, erhielten sie nur halb so viel Alkohol und ein eigenes Salz, welches sie untersuchten. Dasselbe ist schon vor ihnen von Bauhof beschrieben worden, mit dessen Arbeiten sie unbekannt gewesen zu sein scheinen. Sie fanden, daſs dieses Salz Ammoniak enthält, in Verbindung mit einer eigenen Säure, die in so fern mit der Weinschwefelsäure Analogie hat, als sie aus 2 Atom. Oxalsäure und 4 Atom. ölbildendem Gase besteht, und eben so viel Basis sättigt, wie ein Atom reine Oxalsäure. Sie nennen dieselbe *Weinoxalsäure* (Acide oxalo-vinique), und sie entsteht dadurch, daſs bei der Vereinigung des Ammoniaks

Digitized by Google

mit dem Oxaläther dieser die Hälfte des Kohlenwasserstoffs, in Verbindung mit allem Wasser, als Alkohol, fahren läſst und die andere Hälfte in Verbindung mit der Säure zurückbehält, deren Zusammensetzung dann durch $\dddot{C} + CH^2$ repräsentirt werden kann. Die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes läſst sich durch $NH^3 + 2\dddot{C}CH^2$ ausdrücken, oder auch, wenn man diese Salze als Doppelsalze betrachtet, wie ich weiter unten zeigen werde, durch $NH^3\dddot{C} + CH^2\dddot{C}$.

Die Verfasser haben die Fortsetzung der Untersuchung über die Weinoxalsäure, ihre Eigenschaften und ihre übrigen Salze versprochen.

Nach dieser Exposition will ich nun noch einige Worte über die theoretischen Speculationen sagen, zu denen Dumas und Boullay durch diese Arbeit geleitet worden sind. Sie betrachten das ölbildende Gas als eine dem Ammoniak analoge Salzbasis, gerade so aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, wie es das Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff sei. Der Aether ist ein Hydrat von dieser Basis, der Alkohol ein zweites Hydrat davon. Sie halten diese Basis sogar für ein ganz starkes Alkali, und sagen: „l'hydrogène bicarboné joue le rôle d'un alcali très puissant, doué d'une capacité de saturation égale à celle de l'ammoniaque, qui en offrirait peut-être la pluspart des rèactions, s'il était, comme lui, soluble dans l'eau.“ Hieraus folgt also, daſs die säurehaltigen Aetherarten Salze von diesem Alkali mit den darin enthaltenen Säuren sind, und wie die neutralen Ammonium-Salze ein Atom Wasser als nothwendigen Bestandtheil enthalten. Die weinschwefelsauren und weinoxal-

Digitized by Google

sauren Salze sind dann als Doppelsalze von derselben Basis und einer zweiten Salzbasis mit Schwefelsäure und Oxalsäure zu betrachten. Sie glauben diese Ansicht durch Chevreul's Untersuchung einiger Fettarten bekräftigt, wie z. B. des Wallraths, das von Alkali in fette Säuren und Aethal zerlegt wird, welches letztere sie als eine von den Säuren geschiedene Basis betrachten, die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoff bestehe, der im Augenblicke der Abscheidung Wasser aufgenommen habe, in Folge dessen sie auch Fett und fette Oele als den Aetherarten und Salzen analog ansehen. Im Verfolge dieser Betrachtungen kommen sie zur Zusammensetzung des Zuckers, und zeigen dabei, daſs die Analysen vom Rohrzucker mit der Ansicht übereinstimmen, daſs er aus zwei Atomen Kohlensäure und einem Atom Aether, $= O C^4 H^{10} + 2 C O^2$, bestehe, was sich mit dem Gewicht von bloſs $\frac{1}{2}$ Atom Wasserstoff von dem Resultate meiner Analyse von diesem Zucker unterscheidet *); die Analysen vom Traubenzucker dagegen stimmen mit einer Verbindung von einem Atom Kohlensäure und einem Atom Alkohol, oder $O C^2 H^6 + C O^2$, überein, wodurch diese Zuckerarten bei der Gährung auf die Weise in Kohlensäure und Alkohol zerlegt werden, daſs der Traubenzucker bloſs in seine Bestandtheile zerlegt wird, der Aether des Rohrzuckers aber, um sich in Al-

*) Diese Analyse gab $10 O + 12 C + 21 H$, was die doppelte Atomenzahl von den Atomen in der vorhergehenden Formel ist, nach welcher die des Wasserstoffs nur zu 20 Atomen hätte ausfallen müſsen, eine Abweichung, die jedoch nicht ganz in der Gränze der Beobachtungsfehler liegt, da sie bis zu $\frac{3}{10}$ Procent vom Gewicht des Zukkers geht.

kohol zu verwandeln, ein Atom Wasser aus der Flüssigkeit aufnimmt. Die Verfasser haben sich vorgenommen, durch directe Versuche über die Gährung und ihre Producte hierüber weiteren Aufschluſs zu bekommen.

Diese Ansichten sind von sehr groſsem Interesse, und können zu sehr unerwarteten Entwikkelungen in der Zusammensetzung der organischen Natur führen; aber man darf sie für nichts anderes halten, als für einen Versuch, die gegenseitigen Proportionen der Elemente, durch Association zu den Formeln anderer, wohl bekannter Zusammensetzungen, anschaulich und für das Gedächtniſs erleichternd zu machen. Wenn diese Ansicht in die Philosophie der Wissenschaft übergeht, wenn man annimmt, daſs Aether, Oele, Zucker, Salze von Säuren mit Kohlenwasserstoff sind, so würde man in der Wissenschaft allzu beschränkte Ansichten einführen, die, wenn auch von gewissen Fällen gerechtfertigt, unmöglich für alle gelten können. Diese Art von Vergleichungen hinken, wie man zu sagen pflegt, wie alle übrigen Vergleichungen, und sie sind nahe verwandt mit den oben angeführten Ideen und Ansichten von Boullay über die Haloïdsalze, nach denen Kochsalz und Natron analog sein sollen, weil jedes eine Verbindung von Natrium mit nur einem electronegativen Körper ist. Wenn die Eigenschaften der Verbindungen nichts gelten, oder bei den Zusammenstellungen, die man zur Abhandlung der Wissenschaft macht, und bei den Analogien, die man für die Benennungen wählt, nicht in Betracht kommen, sondern Alles sich ausschlieſslich nach Zusammensetzungs-Formeln richten soll, so hat es mit der Philosophie der Wis-

Digitized by Google

senschaft ein Ende; die Anwendung eines solchen Grundsatzes auf das Studium der organischen Chemie würde zuletzt bis auf Absurdität führen. Für eine solche würde ich es halten, wenn man, wie es D u m a s und B o u l l a y versucht haben, Benennungen einführen wollte, die auf eine solche Vorstellungsweise von der Zusammensetzung gegründet wären, und man z. B. den Oxaläther Oxalate d'hydrogène bicarboné hydraté, den Traubenzucker Bicarbonate d'hydrogène bicarboné bihydraté nennen wollte. Wenn man diese Zusammensetzungen näher betrachtet, so findet man, daſs sie sich noch nach anderen analogen Ausdrücken bezeichnen lassen, die durch die Auflösung der Zusammensetzung unter anderen Umständen gerechtfertigt werden; denn wenn auch die Zerstörung des Traubenzuckers durch die Gährung die hier angeführte Nomenclatur rechtfertigt, so kann man sich ihn doch als aus 1 At. Oxalsäure und 1 At. einer Basis zusammengesetzt vorstellen, die aus $C+6H$ ($=\dddot{C}+CH^6$) besteht, so daſs Salpetersäure, wenn sie den Zucker zerstört, sich der Basis bemächtigt und sie zerstört, die Oxalsäure aber frei zurückläſst; aber man könnte auch behaupten, dieser Zucker sei aus $CH^4+2CO+OH^2$ oder aus 1 Atom Kohlenwasserstoff im Minimum, 2 At. Kohlenoxyd und 1 At. Krystallwasser zusammengesetzt, welche Bestandtheile, wenigstens zum Theil, bei der Destillation daraus erhalten werden. — Bekanntlich wird dieser Zucker beim Kochen mit einer Salzbase, und selbst einer so schwachen wie Bleioxyd, zersetzt und braun, wenn die Basis im Ueberschuſs vorhanden ist. Warum wird hier sowohl Säure als Base zersetzt, ungeachtet sie jede für

sich dadurch nicht zerstört werden? Auf der andern Seite aber vereinigen sich Säure und Base als Ganzes, wie ein electronegativer Körper mit einer gewissen Portion einer stärkeren Salzbase, was wohl nicht mit der Natur eines Salzes übereinstimmt.

Oelbildendes Gas, sagen Dumas und Boullay, ist ein starkes Alkali, wiewohl die Reactionen eines solchen wahrscheinlich deshalb fehlen, weil es unlöslich ist; aber seine Hydrate, Alkohol und Aether, sind ja auflöslich, und reagiren dennoch eben so wenig alkalisch, als sie basische Eigenſchaften zeigen; wie es doch sonst immer mit den Hydraten der Basen der Fall ist. Ihre unter gewissen Umständen vor sich gehenden Verbindungen mit Säuren haben keine Aehnlichkeit mit Salzen, tauschen ihre Bestandtheile nicht mit anderen Salzen aus, wie es geschehen müſste, wenn sie ihrer inneren Zusammensetzung nach auf die Art, wie die Bestandtheile der Salze, combinirt wären; und dieſs alles scheint daraus zu folgen, daſs ölbildendes Gas keine Salzbasis ist, und Alkohol und Aether keine Hydrate davon, obgleich die elementare Zusammensetzung derselben durch eine solche Annahme versinnlicht werden kann. Die stärkeren Säuren geben keine Salze mit dieser Basis, d. h. bilden keine Verbindungen von Aether mit wasserfreier Säure; ein Umstand, der nothwendig folgen müſste, wenn der Aether das Hydrat von einem starken Alkali wäre. Daſs z. B. die Weinschwefelsäure nicht eine solche Verbindung vorstellen kann, geht daraus hervor, daſs auſser dem Oxaläther noch eine Weinoxalsäure besteht.

Mit diesen Anmerkungen wollte ich keines-

Digitized by Google

wegs den groſsen wiſsenschaftlichen Werth beſtreiten, den die Speculationen von Dumas und Boullay für die Chemie als Wiſsenschaft haben; ich wollte nur zeigen, daſs die Resultate, zu denen sie gelangt sind, nie etwas Anderes, als *Symbole* der Zusammensetzung, die das Auffaſsen und Behalten derselben erleichtern, und dadurch sehr groſsen praktischen Werth haben, werden dürfen, daſs man sie aber nicht von der Seite betrachten müſse, als ob sie das *wirkliche* Zusammensetzungs-Verhältniſs darstellten.

Verhalten der Aether zu anderen Körpern.

Henry d. ä. *) hat eine groſse Anzahl von Versuchen über das Verhalten der Aetherarten zu verschiedenen Metallen und oxydirten Körpern angestellt, und daraus folgende Resultate gezogen: daſs leicht oxydirbare Metalle und stark basische Metalloxyde in Schwefeläther die Entstehung von eſsigsauren Salzen veranlaſsen, deren Eſsigsäure Henry jedoch von einer kleinen Menge Eſsigäther ableitet, der nach ihm immer darin enthalten sein soll. Die Beobachtung, daſs Aether, welcher das Lackmuspapier nicht röthet, bei Aufbewahrung in Berührung mit der Luft, die Eigenschaft, das Lackmus zu röthen, bekomme, und Eſsigsäure enthalte, leitet er ebenfalls von diesem Eſsigäther ab. Aus dem, was wir über die Zusammensetzung des Aethers wiſsen, ist es jedoch ganz klar, daſs durch Sauerstoff-Absorption aus der Luft, sich aus 1 At. Aether 1 At. Eſsigsäure und 2 At. Waſser bilden, indem 4 At. Sauerstoff aufgenommen werden, wovon die eine Hälfte in der Eſsigsäure bleibt, und die andere mit dem übrigen Waſserstoff des Aethers Waſser bildet.

*) Journ. de Pharm. XIII. 118.

Digitized by Google

Salpeter- und Essigäther werden bei gewöhnlicher Luft-Temperatur von einer Menge von Körpern leicht zersetzt, indem salpetrichtsaure und essigsaure Salze und Alkohol entstehen, in welchem letzteren jene aufgelöst sind. Chlorwasserstoffäther dagegen scheint mehr, als die vorhergehenden, der Zersetzung zu widerstehen.

Bromwasserstoffäther.

Serullas *) hat einen Bromwasserstoffäther dargestellt. Man erhält ihn, wenn 40 Th. Alkohol von 0,83 in einer Retorte mit 1 Th. Phosphor und 6 bis 7 Th. Brom vermischt werden; das Brom vereinigt sich sogleich mit dem Phosphor, und bei der Destillation geht Alkohol und Bromwasserstoffäther über, welcher letzterer aus dem Destillat durch Wasser gefällt wird. Er ist farblos, klar, schwerer als Wasser, riecht ätherartig, schmeckt brennend, ist sehr flüchtig, und färbt sich nicht beim Zutritt der Luft.

Producte der Fäulniſs. Ammoniakbildung von stickstofffreien Pflanzenstoffen.

Gollard de Martigny **) hat gezeigt, daſs, gleich wie sich bei der Oxydation unorganischer Körper in der Luft Ammoniak bildet (siehe oben p. 115.), dieſs auch mit organischen Substanzen der Fall ist; als er z. B. eine von fremden Einmischungen freie Stärke als Kleister in einem verschlossenen Raum der Einwirkung der Luft aussetzte, fand er, daſs ein darüber gehängtes rothes Lackmuspapier blau wurde und die Masse Ammoniak enthielt. Dasselbe geschah auch mit Heu, was aber nicht so beweisend ist, da das Heu stickstoffhaltige Bestandtheile enthält. Hieraus sucht er zu zeigen, daſs sich das Ammoniak, durch eine solche Ursache gebildet, in der Luft

*) Annal. de Ch. et. Ph. XXXIV. 99.

**) Journ. de Ch. med. III. 517.

Digitized by Google

und im Regenwasser befinde, und in Salpetersäure zersetzt werden könne, und daſs der durch Ammoniakbildung einmal aus der Luft genommene Stickstoff nachher dadurch in Pflanzen übergehe, daſs das Ammoniak zersetzt werde.

Braconnot *) hat ein vermodertes Getreide, untersucht, das sich seit einer unbekannten Reihe von Jahren in einem unterirdischen, von allen Seiten verschlossenen Gewölbe befunden hatte, das durch Zufall geöffnet wurde. Man kann dieses vermoderte Getreide als das reinste Product der Zerstörung von Pflanzenstoffen durch Vermoderung, das jemals von einem Chemiker untersucht worden ist, betrachten. Es bestand aus Moder (Ulmin) 26,5, Moderkalk (Ulmate de chaux), verunreinigt durch phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd 42,0, einer kohligen Substanz (gewöhnlicher Moderkohle) 30,0, Salzen (Chlorkalium, Chlorcalcium, salpetersaurem Kali, salpetersaurem Kalk) und einer fettartigen Materie, zusammen 1,5. Vermodertes Getreide.

Zenneck **) hat einige Anmerkungen in Beziehung auf Sprengel's Abhandlung über die sogenannte Humussäure (Moder, Humus, Ulmin) mitgethelt, worin er im Ganzen die Ansicht von Sprengel bestätigt. Er fand z. B., daſs 100 Th. trockner Moder, den er ein Hydrat nennt, 92,3 Procent Wasser enthalten. Bei Behandlung des ausgetrockneten mit absolutem Alkohol, so lange als dieser noch etwas auflöste, verlor er $\frac{1}{5}$ an Gewicht. Die Lösung röthete das Lackmuspapier. Beim Kochen des Rückstandes mit Wasser ver- Moder.

*) Annal. de Ch. et de Ph. XXXV. 262.

**) Kastner's Archiv. XII. 408.

Digitized by Google

lor dieser noch $\frac{1}{8}$, röthete aber Lackmus nicht mehr, wiewohl er sich mit Alkali vereinigte. Er führt an, daſs der Moder den Gyps zersetze und Moderkalk bilde, was er daraus schlieſst, daſs der Gyps gefärbt werde, wobei er aber nicht zeigte, daſs Schwefelsäure frei wird.

Um reinen Moder zu erhalten, wird Torfpulver mit Salzsäure behandelt, um die Basen auszuziehen; der unaufgelöste Rückstand wird ausgewaschen, mit Ammoniak behandelt und durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure gefällt und damit der Niederschlag digerirt. Dadurch bekam er ihn so rein, daſs er nach dem Verbrennen nicht mehr als 3 Procent Asche von Erden zurücklieſs. Da die Moderverbindungen von Talkerde und Thonerde, nach Sprengel, nicht mehr als 6,5 und 8,8 Procent Base enthalten, so scheint Zenneck's Reinigungsmethode nicht zu empfehlen zu sein.

Zerstörungs-Producte durch Verbrennen. Verkohlung.

Bull *) hat den Vorschlag gemacht, bei der Meilerverkohlung allen Gestiebe-Abfall, so weit er hinreicht, dazu anzuwenden, um damit die beim Zusammenstellen des Holzes bleibenden Zwischenräume auszufüllen, so aber, daſs noch Zug genug zum Brennen übrig bleibe. Man erhält dabei dichte und harte Kohlen, die unter den für ein gutes Product günstigsten Umständen verkohlt worden sind. Das Gestiebe wird dabei verbrannt, und das Holz durch die davon entwickelte Hitze verkohlt.

Holzsäure.

Für die Redaction der organischen Chemie meines Lehrbuchs, die mich bisher beschäftigte, habe ich einige Versuche über die Natur der Holz-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 221.

Digitized by Google

säure und des dieselbe begleitenden Peches oder Brandharzes angestellt. Wiewohl die Ergebnisse dieser Versuche ausführlich in den Th. III. dieses Lehrbuchs aufgenommen sind, so erlaube ich mir doch, hier noch einiges in der Kürze darüber anzuführen. Die Holzsäure ist eine wäſsrige Auflösung von Essigsäure, Brandöl (so nenne ich das reine Oel im brenzlichen Oel), Brandharz (das Harz, welches, im Brandöl aufgelöst, die zähen brenzlichen Oele bildet), und einem, so viel mir bekannt ist, früher in dieser Flüssigkeit nicht bemerkten Extractivstoffs, den ich *Brandextract* nennen will, und der einen ganz bedeutenden Theil der in der Holzsäure enthaltenen fremden Stoffe ausmacht. Braconnot hat dieselbe Substanz im Ruſs gefunden, und dieſs veranlaſste mich, sie auch in der Holzsäure aufzusuchen. Durch Kochen der Holzsäure mit überschüssigem Kalkhydrat kann man den bedeutendsten Theil vom Brandöl und Brandharz entfernen, das Extract aber bleibt zurück und ist von allen am schwersten abzuscheiden. Dieses Extract erhält man, wenn man die Holzsäure genau mit Ammoniak oder Bleioxyd sättigt und durch Bleizucker fällt, wodurch das Brandharz mit dem Bleioxyd abgeschieden wird. Das überschüssige Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und zur Consistenz von Extract abgedampft, welches dann den vegetabilischen Extracten völlig ähnlich ist. Durch Alkohol wird es in einen darin unlöslichen und einen auflöslichen Theil zersetzt, welcher letztere das Meiste ausmacht. Seine Auflösung wird von Galläpfelinfusion niedergeschlagen, aber der Niederschlag wird von freier Säure aufgelöst; er wird durch Bleies-

sig, aber nur höchst unbedeutend durch Quecksilberchlorid gefällt. Wird er mit Kalkhydrat vermischt und so lange damit digerirt, als sich noch Ammoniak (von zurückgebliebenem essigsauren Ammoniak) entwickelt, darauf eingetrocknet und destillirt, so liefert er eine farblose Flüssigkeit, die kohlensaures Ammoniak und ein brenzliches Oel enthält. Diese Substanz enthält also Stickstoff. Dieser läſst sich aber nicht entdecken, wenn man das Extract ohne vorhergegangene Behandlung mit Kalk destillirt; man erhält dann eine saure Flüssigkeit, worin Kalk wenig Ammoniak verräth.

Das bei Bereitung der Holzsäure erhaltene weiche, pechartige Harz ist eine Verbindung von Essigsäure mit Brandöl und einer Substanz, die entweder die Natur eines Harzes hat, oder sie erst durch die Vereinigung mit der Säure bekommt.

Beim Auflösen dieses Harzes in Alkohol bleibt ein braunes, fein vertheiltes Pulver zurück, das nach dem Auswaschen leberbraun, erdförmig ist, und von Wasser, Aether und Essigsäure, selbst der concentrirtesten, nicht auflöst. Auf Lackmuspapier reagirt es nicht sauer, und wird selbst im Kochen nicht von kohlensauren Alkalien oder von kaustischem Ammoniak aufgelöst, löst sich aber mit schwarzer Farbe in kaustischem Kali auf; wird die gesättigte Auflösung abgedampft, so ist die erhaltene Verbindung nicht von Moderkali zu unterscheiden. In Wasser aufgelöst, wird sie von Säuren niedergeschlagen, und der Niederschlag gleicht so sehr dem Moder, daſs man ihn wohl für solchen halten kann. In diesem Zustand wird er nur bei langem Kochen und in nur geringer Menge von Wasser aufgelöst; er röthet Lackmus-

papier, ohne von der zum Niederschlagen angewandten Säure zu enthalten (denn wird seine Verbindung mit Natron durch Glühen zerstört, so findet man, wenn man mit Salzsäure gefällt hatte, in dem Rückstand kein Chlor). Das einzige Verhältniſs, worin er sich vom Moder unterscheidet, ist, daſs seine Verbindung mit Ammoniak beim Abdampfen zersetzt wird, so daſs sie sich nicht mehr in Wasser auflöst. Die bei seiner trocknen Destillation zurückbleibende Kohle brennt wie Zunder, wenn man sie an einem Punkt anzündet, und überkleidet sich in einer neutralen Silberauflösung nach wenigen Minuten, und selbst im Dunkeln, mit metallischem Silber.

Selbst das in Alkohol gelöste Harz scheint eine Substanz zu sein, die von ungleichen Reagentien verschieden zersetzt wird. Aether zerlegt dasselbe in ein auf Wasser schwimmendes, und ein darin untersinkendes Harz, wenn der Aether von ihrer gemeinschaftlichen, auf Wasser schwimmenden Auflösung abdestillirt wird; der Aether scheidet dabei ein darin unlösliches Harz und eine Portion, wahrscheinlich neugebildeten Moders ab. — Natron zerlegt jenes Harz in drei verschiedene, harzartige Stoffe, worüber ich weiter nichts anführen will. — Durch wiederholtes Kochen mit Wasser verliert dieses Harz seine Harzigkeit, seine saure Reaction und seine Auflöslichkeit in Alkohol, und verwandelt sich in dieselbe moderartige Substanz, deren ich eben erwähnte. Dieſs ist jedoch lange vor mir von Collin beobachtet worden, der jedoch den ungelösten Rückstand nicht näher untersuchte. Was dabei das Wasser auflöst, ist Harz, auflöslich geworden durch die Essigsäure, die aus dem Ungelösten ausgezo-

Digitized by Google

gen wird; beim Abdampfen dieser Auflösung bekommt man eine saure, der Holzsäure ganz ähnliche Flüssigkeit, das Extract ausgenommen; nach der Concentration der Flüssigkeit, kann man Essigsäure davon abdestilliren, worauf das zurückbleibende Harz nur in so fern in Wasser auflöslich ist, als durch eine ähnlich beschaffene Zersetzung Moder abgeschieden und eine saure Auflösung gebildet wird. Aus diesem harzartigen Körper läſst sich die Essigsäure nicht durch Basen abscheiden, weil das Harz oder der Moder mit in die Verbindung übergeht, und nur durch Kochen mit Wasser läſst sich eine solche Zerlegung bewirken. Wird der erhaltene Moder, noch ehe er durch längeres Kochen seine harzige Natur gänzlich verloren hat (was allmählig vor sich geht) mit concentrirter Essigsäure übergossen, so vereinigen sie sich zu einer pechartigen Substanz, von schwachem Bestande, da die Essigsäure davon abdunstet und den Moder erdförmig zurückläſst, während dagegen das Brandharz vor dem Kochen mit Wasser seine Eigenschaften nicht verliert, wenn man es der Luft aussetzt.

Brandöl und Brandharz. Was wir brenzliches Oel nennen, ist eine Verbindung von ganz analoger Natur, wie die natürlichen Balsame. Es ist eine Auflösung eines Brandharzes in Brandöl, die sich durch Destillation mit Wasser trennen lassen. Die auf dem Wasser zurückbleibenden Brandharze sind von ganz verschiedenartiger Natur, je nachdem sich bei der trocknen Destillation Essigsäure entwickelt oder nicht. Die ersteren können saure Brandharze genannt werden, und gleichen, so lange sie nicht durch Kochen ihre Säure verloren haben, in ihrem Verhalten zu Alkohol und Alkalien den gewöhnlichen

chen

Digitized by Google

chen Pflanzenharzen; die anderen dagegen, oder die nicht sauren Brandharze, sind meist weich (wiewohl geruchlos), höchst unbedeutend in Alkohol löslich, mehr in Aether, und am besten in flüchtigen und fetten Oelen, und verbinden sich wenig oder nicht mit kaustischen Alkalien.

Es sind folgende Analysen von Pflanzenstoffen und ganzen Pflanzen angestellt worden: **Pflanzenanalysen.**

Analyse vom Opium, von Geiger [1]) und von Hennel [2]). Letzterer gibt an, von türkischem Opium 0,07, und von in England gewonnenem 0,05 Morphin erhalten zu haben. Ein ähnliches Resultat hatte man auch in Paris mit dem in Frankreich gewonnenen Opium bekommen. Stolze [3]), Analyse vom Copaivabalsam (52,75 trocknes Harz, 45,6 flüchtiges Oel, 1,7 weiches, braunes Harz). Leon Mayer [4]), Analyse der Malvenwurzel. Bley [5]), die Wurzel von Pimpinella Saxifraga. Dulong d'Astafort [6]) und Folki [7]), die Wurzel von Polygala virginiana. Brandes [8]), Cortex Copalesiae. Gautier [9]), Epidermis corticis Betulae. Derselbe [10]), die Stengel (?) vom Mandelbaum. George [11]), das Holz von Morus Tinctoria. Morin [12]), Centaurea benedicta. Cadet Gassicourt [13]), die Blätter von Diosma crenata (Buchu leaves). Petit [14]), Papaver orientale. Dublanc [15]), das Extract von

---

1) Bullet. univers. Sc. med. 1827. 311. 2) A. a. O. 311. 3) A. a. O. März. 307. 4) A. a. O. 306. 5) A. a. O. Juli. 312. 6) Journ. de Pharm. XIII. 567. 7) Journ. de Ch. med. III. 600. 8) Journ. de Pharm. XIII. 367. 9) A. a. O. 545. 10) A. a. O. 548. 11) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 55. 12) Journ. de Ch. med. III. 105. 13) Journ. de Pharm. XIII. 106. 14) A. a. O. 170. 15) Journ. de Ch. med. III. 1.

Digitized by Google

in Frankreich gewachsenem Papaver somniferum. Braconnot [1]), Erbsen und Bohnen. Payen [2]), Melonen. Wackenroder [3]), Semina Cinae. Buchner [4]), den Inhalt der Cocusnuſs.

---

1) Annal. de Ch. et de Ph. XXXIV. 76. 2) Journ. de Ch. med. I. 15. 3) Kastner's Archiv. XI. 78. 4) Repert. f. d. Pharm. XXVI. 337.

Digitized by Google

Thierchemie.

Nach einer Untersuchung von **Lassaigne** *) hat die Flüssigkeit aus dem Rückenmarkscanal dieselbe Zusammensetzung, wie das Gehirnwasser.

Flüssigkeit im Rückenmarkscanal.

Blut.

Spurgin **) hat eine ausführliche Abhandlung über das Blut in chemischer und physiologischer Hinsicht geliefert; da sie aber keine neue Thatsachen enthält, so glaube ich sie, als eine interessante Zusammenstellung des schon bekannten, nur anführen zu müssen.

Orfila ***) hat eine ausführliche Untersuchung angestellt, wie Blutflecken von anderen rothen Flecken, sowohl auf Stahl als auf Leinenzeug, zu unterscheiden sind; ein Umstand, der in medicolegaler Hinsicht von groſser Wichtigkeit ist. *a*) *Auf Stahl.* Ein Blutflecken von wenigem Blut ist hellroth, von mehr Blut dunkelroth oder braun. Bei einer Temperatur von +28° bis 30° löst sich das Blut in Gestalt von Schuppen von Stahl ab und hinterläſst das Metall rein. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre geben diese Schuppen Ammoniak, wodurch ein geröthetes Lackmuspapier blau wird. Wird der befleckte Stahl ruhig in destillirtes Wasser gestellt,

*) Journ. de Ch. med. III. 10.

**) Phil. Mag. and Ann. of Phil. I. 199. 370. 418. II. 130. 189. 147.

***) Journ. de Ch. med. III. 365.

Digitized by Google

so senkt sich eine Auflösung vom rothen Farbstoff langsam zu Boden, und auf der Stelle des Fleckens bleiben röthliche Fasern von Faserstoff zurück. Wird das obenstehende klare Wasser abgegossen, bevor das Eisen zu rosten anfängt, und die untere concentrirte Auflösung in einem kleinen Glase erhitzt, so coagulirt sie. Chlor färbt dieselbe zuerst grün, dann wird sie davon gebleicht und zuletzt opalisirend. Wie wir oben, p. 115., gesehen haben, gibt Rost bei der Destillation ebenfalls Ammoniak; daher läſst sich aus der bloſsen Entwickelung von Ammoniak nichts schlieſsen. *b*) *Auf Zeugen.* Die Blutflecken werden ausgeschnitten und in destillirtes Wasser gehängt. Der Farbstoff löst sich auf und flieſst zu Boden; auf dem Zeuge bleiben Fasern von Faserstoff, die sich mit dem Nagel leicht ablösen. Ist aber der Blutflecken durch Einsaugung entstanden, so enthält er selten Faserstoff, man hat dann nur die Auflösung des Farbstoffs zu untersuchen. Hinsichtlich des Näheren verweise ich übrigens auf die Abhandlung. Dulong hatte vermuthet, Blut könne vielleicht auch an den Blutkügelchen unter dem Microscop erkannt werden, wodurch sich vielleicht finden lieſse, von welchem Thiere das Blut herrühre, allein Orfila hat diese Vermuthung nicht bestätigt gefunden *).

Im Zusammenhang hiermit ist noch zu bemerken, daſs Orfila auch die Kennzeichen für Flecken von Liquor spermaticus, in gerichtlich medicinischer Hinsicht, angegeben hat **).

Blut in der Gelbsucht.

Collard de Martigny ***) hat das Blut eines Gelbsüchtigen untersucht, und darin, auſser

---

*) A. a. O. III. 434. **) A. a. O. p. 460. ***) 423.

den gewöhnlichen Bestandtheilen und dem gelben Farbstoff der Galle, ein krystallisirbares, in Alkohol lösliches Fett gefunden.

Eine Concretion aus der Vena poplitea eines alten Mannes bestand, nach Lassaigne *), hauptsächlich aus Faserstoff. Venen-Concretion.

Von der Arbeit über den Verdauungs-Prozeſs, von Tiedemann und L. Gmelin, die ich im letzten Jahresb. anzeigte, ist seitdem der zweite Theil erschienen, der die Fortsetzung dieser für die Physiologie so ausgezeichnet wichtigen Untersuchungen enthält. — Dieser Theil ist zwar mehr rein physiologisch, allein es ist schwer zu sagen, wo das Chemische aufhört und das Physiologische anfängt, keines kann das andere entbehren. — In Folge der Forschungen älterer Physiologen nahmen wir an, daſs die Galle eine sehr wichtige chemische Verrichtung im Darmcanal habe, ohne welche kein Chylus entstehen könne; man glaubte nämlich, daſs nach der Vermischung der Galle mit dem Chymus ein Niederschlag entstehe, und die Masse sich in einen löslichen Theil, den Chylus, der von den Saugadern absorbirt würde, und einen unlöslichen scheide, der die Basis der Excremente ausmache, und nach der Auſsaugung des Chylus aus dem Körper geschafft werde. Die von Tiedemann und Gmelin an mehreren lebenden Thieren angestellten Versuche, die Gallengänge zu unterbinden, beweisen, daſs der Chylifications-Prozeſs ohne Mitwirkung der Galle vollkommen von statten gehe, daſs also unsere frühere Ansicht davon ganz unrichtig war. Der hauptsächliche Unterschied, der durch die Abwe- Verrichtungen der Galle.

*) A. a. O. p. 157.

Digitized by Google

ſenheit der Galle bewirkt wird, beſteht darin, daſs die Excremente, indem ſie nicht mehr von der Galle gefärbt ſind, weiſs werden, und zugleich dicker und trockner, was von der doppelten Urſache herzurühren ſcheint, daſs ſie nicht von der Galle, als einer Flüſſigkeit, verdünnt werden, und daſs die Thätigkeit der inneren Darmhaut durch den aufhörenden Reiz der Galle vermindert wird; auch fallen die Erſcheinungen von Fäulniſs in den Contentis des Darmcanals in dieſem Falle anders und gewöhnlich gröſser aus, was ebenfalls eine Folge von dem Mangel der Galle zu ſein ſcheint. — Ob die Galle bei dem Digeſtions-Prozeſs eine poſitive Rolle ſpiele, lieſs ſich nicht mit Sicherheit ausmitteln; ſo viel fanden indeſs die Verfaſſer, daſs gewiſſe derjenigen Producte, die man bei der Analyſe aus der Galle erhält, in den Excrementen nicht wieder gefunden wurden, nämlich: Picromel, Osmazom, der gliadinartige Stoff und die Cholſäure; da man dieſelben aber auch nicht durch Prozeſſe bekommt, die nach einem anderen, als dem von L. Gmelin befolgten Plane angeſtellt worden ſind, ſo beweiſt dieſs nicht, daſs jene Stoffe wieder durch die Saugadern in die Circulation gebracht werden, zumal da man ſie im Blute eben ſo wenig wiederfindet, und man kann daher die Zerſetzung der Galle in dem Darmcanal als einen Prozeſs betrachten, wobei jene Stoffe nicht abgeſchieden werden. Nach allen dieſen Betrachtungen bleibt alſo nur noch übrig, die Galle als eine Excretion zu betrachten, wobei ſich keine anderweitige Verrichtung der Galle, als die Contenta zu verdünnen und die Gefäſse und Muskelfaſern des Darmcanals zu gröſserer Wirkſamkeit zu reizen, entdecken läſst.

Digitized by Google

Nach diesen Ansichten haben sie sich bemüht, die Leber als ein Excretionsorgan darzustellen, welches dem Blute brennbare Bestandtheile entzieht, ähnlich den Lungen, wo jene aber verbrannt werden; und diese Ansicht haben sie durch Beobachtungen aus der vergleichenden Anatomie unterstützt, nach denen weniger vollkommen entwickelte Respirationsorgane mit stärker entwickelten Gallenbildungsorganen verbunden sind. Wiewohl diese Ansichten für die Physiologie von groſsem und wesentlichem Interesse sind, so kann ich dabei doch nicht den bedeutenden Unterschied unbemerkt lassen, der zwischen den Functionen der Lunge und der Leber statt findet, daſs nämlich in der ersteren das Blut Kohlenstoff und Wasserstoff verliert und Sauerstoff aufnimmt, ohne deshalb aufzuhören Blut zu sein, und ohne aus der Circulation zu treten, während dagegen die von der Leber bewirkte Art von Absonderung darin besteht, daſs der Theil der Blutmasse, der in die Pfortader eingeht, aus der Circulation tritt, und gänzlich in Galle verwandelt wird.

Um diese Untersuchungen zu vervollkommnen, war es auch nöthig, die Beschaffenheit der Flüssigkeiten der Saugadern im Darmcanal, bei verschiedenen Thierarten, verschiedenen Nahrungsmitteln, und mit und ohne Gegenwart der Galle, zu zeigen. Diese mühsamen Versuche führten zu sehr aufklärenden Resultaten, wovon vieles, was wir früher als ziemlich wohl erwiesen hielten, für weniger richtig befunden wurde. So fanden sie, daſs der im Chylus enthaltene Farbstoff und Faserstoff nicht im Darmcanal gebildet, sondern demselben von den Saugadern aus der von ihnen aufgenommenen Flüssigkeit beigemischt werden, nach- **Chylus, seine Zusammensetzung.**

dem diese letztere durch die vielen Drüsen gegangen ist, in die sich die Saugadern verbreiten; ihre Menge ist bei Thieren, die gefastet haben, oder in der Flüssigkeit der Saugadern des Beckens, wo die Menge von aufgesogenem Chylus geringer ist, relativ gröſser. Es ist also ziemlich klar, daſs diese Bestandtheile des Blutes, die dem Eiweiſs sonst so ähnlich sind, aus diesem erst nach dem Eintritt in die Adern gebildet werden. Dagegen ist das Eiweiſs offenbar ein Product vom Digestionsprozeſs, und seine Menge vermehrt sich in demselben Verhältniſs, wie die der Nahrungsmittel.

Die weiſse Farbe, d. h. das milchartige Aussehen des Chylus, von dem Fourcroy annahm, es rühre von Farbstoff her, der das Eisen als Oxydul enthalte, besteht in nichts Anderem, als in Fettkügelchen, welche im Chylus in einer emulsionsartigen Auflösung gehalten werden, und die beim Gerinnen des Chylus groſsentheils im Serum bleiben, aus dem das Fett wie eine Art von Rahm aufschwimmt, und aus dem es durch alkoholfreien Aether ausgezogen werden kann. Dieses Fett kommt, groſsentheils unverändert, aus den Nahrungsmitteln, so daſs, wenn diese Butter enthielten, der Chylus dann besonders reich an Fett ist. Die Unterbindung des Gallenganges macht keinen wesentlichen Unterschied in der Beschaffenheit des absorbirten Chylus, ausgenommen etwa, daſs derselbe bei einigen Versuchen weniger reich an Fettkügelchen gefunden wurde, was aber leicht nur eine Folge von dem krankhaften inflammatorischen Zustand sein kann, den die Unterbindung an sich schon beim Thiere hervorbrachte.

Bei der chemischen Analyse fand man im

Digitized by Google

Chylus *Eiweiſs,* als Hauptbestandtheil, die *beiden extractartigen Bestandtheile des Blutes,* von denen der eine sowohl in Wasser als Alkohol, der andere nur in Wasser löslich ist, die aber beide von Gerbstoff gefällt werden; ferner *essigsaures* (milchsaures), *kohlensaures, phosphorsaures* und *schwefelsaures Natron,* Spuren von *Kalisalzen,* und endlich *phosphorsauren Kalk,* und *Kalkerde* in einer Verbindung, die nach dem Verbrennen kohlensauren Kalk hinterlieſs.

Dieser Theil ihrer Arbeit enthält auſserdem eine Reihe von Versuchen mit lebenden Individuen über den Verdauungsprozeſs bei den Vögeln, den Amphibien und Fischen, wodurch die ausgezeichnetste Analogie zwischen dem Digestionsprozeſs bei diesen und den Säugethieren erwiesen wird; hinsichtlich des Specielleren muſs ich darüber auf die Arbeit selbst verweisen.

Galle und Leberparenchym.

Frommherz und Gugert *) haben die Menschengalle analysirt und dabei mehrere der von Gmelin erhaltenen, und von älteren Angaben abweichenden Resultate auch hier bestätigt gefunden. Bei einer Untersuchung des Leberparenchyms fanden sie darin 0,6179 Wasser und 0,3821 fester Bestandtheile. 100 Th. dieser festen Substanzen enthielten 71,28 lösliche und 28,72 unlösliche Stoffe. Die einzelnen Bestandtheile waren Eiweiſs, welches die gröſste Menge ausmachte, Käsestoff, Speichelstoff, Fleischextract (Osmazom), eigenes Harz, von ihnen Leberharz genannt, Stearin, Elain, Talgsäure und Oelsäure, Faserstoff und die gewöhnlichen Salze des Blutes.

Eine groſse Lebergeschwulst bestand, nach

---

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 66.

Digitized by Google

ihrer Unterſuchung, bloſs aus Fett mit ein wenig coagulirtem Eiweiſs, das ſich durch kaltes Waſſer vom Fett trennen lieſs.

Kindswaſſer. Dieſelben Chemiker haben ferner das Kindswaſſer vom Menſchen unterſucht; nach ihnen beſteht es aus 97 Th. Waſſer und 3 Th. feſten Stoffen, worin enthalten ſind: Eiweiſs, Speichelſtoff, Käſeſtoff, Fleiſchextract, Harnſtoff, eine ſtickſtoffhaltige Materie, die von Alkali mit phosphorſaurem Kalk gefällt wird, benzoëſaures Natron, kohlenſaures und Hydrothion-Ammoniak, Kochſalz (viel), kohlenſaures, phosphorſaures und ſchwefelſaures Natron, Gyps und Spuren von Kaliſalzen.

Fetter Haut-Ueberzug des Foetus. Die käſeartige Materie, womit die Haut des Foetus überzogen iſt, fanden ſie aus Choleſterin, Speichelſtoff, coagulirtem Eiweiſs, kohlenſaurem Natron und phosphorſaurem Kalk zuſammengeſetzt.

Knorpel. Ferner unterſuchten ſie auch den Knorpel, den ſie zuſammengeſetzt fanden aus: Eiweiſs (wenig), Fleiſchextract, Käſeſtoff, Speichelſtoff und viel Faſerſtoff (als Leim im Decoct), nebſt 0,034 vom Gewicht des Knorpels Salzen. Da ſie Faſerſtoff, Speichelſtoff und Käſeſtoff unter den Beſtandtheilen des Knorpels anführen, ſo ſcheinen ſie mir auf die Beſtimmtheit der von ihnen gebrauchten Benennung nicht Aufmerkſamkeit genug zu legen. Der durch Kochen im Waſſer lösliche Theil des Knorpels kann nicht Faſerſtoff genannt werden, wenn darunter, wie gewöhnlich, die Subſtanz gemeint iſt, die den faſerigen Theil des Blutes und Fleiſches ausmacht. Dagegen aber beſteht das Gewebe des Knorpels, des Zellgewebes, der Haut und der ſeröſen Membranen aus

einer gleichartig beschaffenen Masse, die wohl einen besonderen Namen verdient, aber nicht Faserstoff genannt werden darf. Unter den Salzen aus dem Knorpel eines 20jährigen Mannes fanden sie weit mehr kohlensauren als phosphorsauren Kalk, in dem Knorpel einer 63jährigen Frau dagegen ein umgekehrtes Verhältniſs.

Glandula Thymus.

Die Thymusdrüse endlich fanden sie zusammengesetzt aus: Eiweiſs, Speichelstoff, Käsestoff, Fleischextract, Fett, Faserstoff und den gewöhnlichen Salzen. Morin *), der diese Drüse von Kälbern untersuchte, fand: Wasser 70, Eiweiſs 14, Fleischextract 1,65, Leim, mit phosphorsaurem Kalk, 6,0, einem eigenen animalischen Stoff 0,3, Faserstoff mit phosphorsaurem Natron und Kalk 8,0.

Urin.

Der Urin bei verschiedenen Krankheiten ist untersucht worden *a*) von Braconnot **), in der Gelbsucht; er enthielt den Farbstoff der Galle. (Eine in die Unterleibshöhle geflossene Flüssigkeit enthielt Galle.) *b*) Von Frommherz und Gugert ***), beim Blasencatarrh; der Urin war sauer, mit vielem Schleim, enthielt keine Harnsäure, die übrigen Bestandtheile aber in normalem Zustand. Im Nervenfieber (lenta nervosa) war der Urin arm an aufgelösten Bestandtheilen, gab aber ein starkes Sediment von Harnsäure. Urin, während eines chronischen Erbrechens bei Scirrhus des Pylorus, war von kohlensaurem Ammoniak und Natron alkalisch. Der Urin von einem Gichtpatienten enthielt kurz vor einem Anfall keine

*) Journ. de Ch. med. III. 450.

**) A. a. O. p. 480.

***) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 204.

Digitized by Google

Harnsäure und sehr wenig phosphorsaure Salze. Der bei Leberkrankheiten sich in Menge im Urin bildende Niederschlag war aus Harnsäure, harnsaurem Natron, einem rothen extractartigen Farbstoff und Blasenschleim zusammengesetzt.

Harnsteine. Magendie und Pelletier *) haben Steine aus Knochenerde untersucht, deren häufiger Abgang lange anhielt, und die eine Menge feiner Haare enthielten. Auſserdem sind menschliche Blasensteine von Wurzer **), von Morin ***) und von Bouis †) untersucht worden. Stromeyer ††) hat das, von Marcet als einen äuſserst seltenen Bestandtheil von Harnsteinen beschriebene Xanthic oxyde gefunden.

Ausdunstung. Anselmino †††) hat eine Untersuchung über den Schweiſs angestellt; er fand ihn aus Wasser und 0,005 bis 0,014 fester Materien zusammengesetzt. Auſser Wasser und freier Essigsäure, die von der Haut abdunstet, fand er 29,0 eines extractartigen, in wasserfreiem Alkohol löslichen Stoffs mit essigsaurem (milchsaurem) Alkali, 48 eines analogen Stoffs, nebst Kochsalz und Chlorkalium, auflöslich in wasserhaltigem Alkohol, 21,0 einer extractartigen, speichelstoffähnlichen, nur in Wasser löslichen Materie, nebst schwefelsaurem und phosphorsaurem Natron, 2,0 in Wasser unlöslicher Stoffe: phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd. — Der Pferdeschweiſs enthielt die-

---

*) A. a. O. p. 207.

**) A. a. O. XIX. 197.

***) Journ. de Ch. med. III. 220.

†) A. a. O. p. 326.

††) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 72.

†††) Journ. de Ch. med. III. 232.

selben Substanzen, dabei aber viel phosphorsaure Erden und einen eigenen thierischen Stoff in ziemlich bedeutender Menge.

Colard de Martigny *) hat zu zeigen gesucht, daſs in gesundem Zustand auch gasförmige Stoffe von der Haut entwickelt werden. Sie bestehen aus Stickgas und Wasserstoffgas in veränderlichen relativen Verhältnissen, nebst Kohlensäuregas. Die Menge variirt nach der Tageszeit, der genommenen Nahrung etc.

Käsestoff.

Frommherz und Gugert **) haben bemerkt, daſs der Käse aus Kuhmilch, entweder durch Laab coagulirt, oder durch Eintrocknen seiner Auflösung in Wasser erhalten, von sehr concentrirtem Alkohol sowohl in der Kälte, als auch bedeutend mehr noch in der Wärme aufgelöst wird, wiewohl seine Löslichkeit doch immer geringe ist. Der durch Säuren niedergeschlagene Käsestoff ist in Alkohol noch löslicher. Hierdurch nähert sich der Käsestoff sehr dem Pflanzenleim, mit dem er auch in den übrigen Verhältnissen viele Aehnlichkeit hat; dieser gibt bei seiner Fäulniſs dieselben Producte, wie der Käse.

Gefaulter Käse. Aposepedin.

Diese durch Proust's Versuche merkwürdig gewordenen Producte sind neuerlich von Braconnot ***) untersucht worden. Proust hatte angegeben, daſs wenn man frisch geronnenen Käse faulen läſst, sich eine Flüssigkeit abscheide, die, nach einigen Monaten abgeschieden und abgedunstet, eine aus einer eigenen Substanz bestehende Masse gibt, die er Oxyde caséeux nannte,

*) A. a. O. p. 282.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. XX. 72.

***) Annales de Ch. et Ph. XXXVI. 159.

Digitized by Google

und auſserdem eine mit Ammoniak verbundene Käsesäure enthält. **Braconnot** vermischte 750 Gramm frischen Käse von geschäumter Milch mit ½ Quart Wasser, und lieſs ihn bei einer Temperatur von +20° bis 25° einen Monat lang faulen. Hierauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand ausgepreſst. Der gröſste Theil vom Käse hatte sich aufgelöst. Die Flüssigkeit enthielt kein Schwefelproduct, roch aber faulig. Bis zur Honigconsistenz abgedampft, erstarrte sie zuletzt zu einer körnigen Masse, wovon Alkohol einen Theil auflöste. Der ungelöste Theil ist **Proust's** Oxide caséeux, und der aufgelöste sein käsesaures Ammoniak. Der in Alkohol unlösliche Theil ist eine eigene, in Wasser lösliche, thierische Materie, die durch Behandlung mit Blutlaugenkohle weiſs erhalten wird. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer Auflösung setzt sie sich entweder in feinen Vegetationen oder in Ringen ab, die aus kleinen nadelförmigen Krystallen gebildet sind. Ihre reine Auflösung fault leicht, und wird von Galläpfelinfusion und von Bleiessig gefällt. Von Salzsäure wird sie in gröſserer Menge als von Wasser aufgelöst. Sie verbrennt mit Flamme und ohne Rückstand; bei der Destillation gibt sie Ammoniak. **Braconnot** nennt diese Substanz, statt Oxide caséeux, *Aposepedin*, vom griechischen Worte für Fäulniſs. — In dem in Alkohol löslichen Theil (dem käsesauren Ammoniak) fand derselbe freie Essigsäure, Aposepedin, das in Alkohol lösliche, und das darin unlösliche Fleischextract, ein scharfes, flüssiges, gelbes Oel, eine harzartige Substanz, essigsaures Kali mit Spuren von essigsaurem Ammoniak, und Chlorkalium. — Der ungelöst zurückbleibende Theil vom Käse gab, als er faulen ge-

Digitized by Google

lassen wurde, noch etwas mehr von denselben Substanzen, und zuletzt blieb Margarinsäure, Oelsäure, margarinsaurer Kalk und eine braune animalische Materie zurück. Natürlicherweise rührten diese fetten Säuren von Butter her, die im Käse enthalten war.

Falsche Membranen.

Lassaigne *) hat eine falsche Membran untersucht, die sich auf der Pleura bei einer Brustentzündung gebildet hatte; sie bestand, wie gewöhnlich, aus Faserstoff, Eiweiſs und den Salzen des Blutes.

Krankhafte Masse in einem Ovarium.

Stanislas Laugier **) hat eine flüssige Masse aus dem Ovarium einer, an einem Krebsschaden des Uterus verstorbenen Frau untersucht. Es war darin eine Substanz aufgelöst, die ein Mittelding zwischen Eiweiſs und Leim war, und enthielt auſserdem ein braunes Sediment, aus dem Alkohol ein gelbliches, krystallinisches Fett auszog und ein braunes Pulver zurückliеſs, das sich wie der Farbstoff des Bluts verhielt.

Concrement im Gehirn.

Von Morin ***) ist ein Gehirn-Concrement untersucht worden, welches aus einem krystallinischen Fett, coagulirtem Eiweiſs und Knochenerde bestand.

Fettgeschwulst

Nees v. Esenbeck d. j. †) fand eine Fettgeschwulst zusammengesetzt aus Talg 23,0, Fleischextract 12,0, animalischem Gummi (?) 11,0, getrocknetem Eiweiſs 23,0, phosphorsaurem Kalk 19,0, kohlensaurem Kalk 2,0, kohlensaurer Talkerde 1,5.

---

*) Journ. de Ch. med. III. 419.

**) A. a. O p. 261.

***) Journ. de Ch. med. III. 13.

†) Kastner's Archiv. XII. 460.

Digitized by Google

Destillirtes Fett.

Bussy und Lecanu *) haben ihre Untersuchungen über die Destillationsproducte des Fetts fortgesetzt (Jahresb. 1827. pag. 286.). Sie haben gezeigt, daſs die Fette, welche durch die Saponification in fette Säuren zersetzt werden können, auch bei der Destillation fette Säuren hervorbringen, und daſs die nicht saponificirbaren Fettsorten, wie z. B. Cholesterin und Aethal, sich fast unverändert und ohne Bildung von fetten Säuren überdestilliren lassen.

Aufbewahrung der Mollusken.

Nach Hünefeld soll man Mollusken, z. B. Medusén, in Alkohol von 70 bis 80 Procent, nachdem man ihn mit Kochsalz gesättigt hat, mit völliger Beibehaltung ihrer Form aufbewahren können.

Roggen von Cyprinus Barbus.

Nach einer Analyse von Dulong d'Astafort **) ist der Roggen von Cyprinus Barbus wie Eier im Allgemeinen zusammengesetzt, nämlich aus Eiweiſs und einem fetten, aber scharfen Oel, Fleischextract und Salzen, und in diesen Bestandtheilen auch Phosphor.

Calandra granaria.

Mitouart und Bonastre haben in Calandra granaria, einem zu den Coleopteren gehörenden Insekt, welches in den Magazinen das Getreide zerstört, Galläpfelsäure und Gerbstoff, nebst einer blasenziehenden Materie gefunden ***). Das Resultat dieser Untersuchungen ist von Henry d. ä. und Bonastre †) bestätigt worden, indem sie in diesem Insekt ebenfalls jene Substanzen und andere

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIV. 57.

**) Journal de Pharm. XIII. 521.

***) A. a. O. p. 508.

†) A. a. O. p. 539.

Digitized by Google

dere gewöhnliche Bestandtheile des Thierreichs, aber natürlicherweise kein Eiweiſs fanden.

Zersetzungs-Producte thierischer Stoffe. Odorin, Animin, Olanin u. Ammolin.

Im vorhergehenden Jahresb., p. 340., führte ich Unverdorben's interessante Untersuchungen über die Destillationsproducte thierischer Stoffe an, in denen er eine Menge von Säuren und Basen entdeckt hat. Von diesen schien das aus dem Dippelschen Oel ausgezogene Alkali, das er Odorin nennt, die gröſste Aufmerksamkeit zu verdienen. Seine weiteren Versuche haben bewiesen, daſs aus diesem Oel nicht weniger als vier verschiedene ölartige, basische Körper entstehen können *), die man *fette Salzbasen* nennen könnte, gleich wie wir die von Chevreul entdeckten Säuren im Allgemeinen *fette Säuren* nennen. Bei Fortsetzung der Versuche über das Odorin fand er, daſs das, was er früher unter diesem Namen beschrieben hatte, zwei Salzbasen enthalte, von denen er die eine *Odorin*, die andere *Animin* nennt. — Man neutralisirt das destillirte alkalische Dippelsche Oel mit Salpetersäure, ohne davon einen Ueberschuſs zuzusetzen, wodurch das Ammoniak ausgezogen wird, und destillirt dieses Oel ohne Zusatz von Wasser. Das ölartige Destillat wird für sich noch einmal destillirt. Bei +100° geht ein Oel über, welches das Licht stark bricht und sich in allen Verhältnissen in Wasser auflöst. Es ist das Odorin. Sobald das übergehende das Wasser trübt, wird das Destillat weggenommen und darauf die Destillation wieder fortgesetzt, bis ungefähr $\frac{1}{20}$ von der ursprünglichen Masse in der Retorte zurückgeblieben ist. Dieses letztere Destillat ist nun ein Gemenge von

*) Poggend. Annal. XI. 59.

Digitized by Google

Odorin und Animin. Das letztere ist zwar in Wasser löslich, bedarf aber davon sein 20faches Gewicht; durch Wasser läſst sich daher das Odorin davon trennen. Der Rückstand in der Retorte enthält, auſser Animin, eine ölartige basische Substanz, die man durch Behandlung des Gemisches mit dem 20fachen Gewicht Wassers von einander trennt, indem dann das Animin aufgelöst wird.

Das Odorin hat die im vorigen Jahresbericht angegebenen Eigenschaften, mit dem Unterschiede, daſs es sich in allen Verhältnissen in Wasser auflöst, und daſs sich seine Auflösung in der Wärme nicht trübt, welches letztere von einer Einmengung von Animin herrührt. Geröthete Lackmustinctur wird vom Odorin violett gefärbt. Seine einfachen Salze mit Säuren sind fast alle ölartig, und das mit Salzsäure gebildete wird noch nicht bei —25° fest. Bei der Destillation verlieren sie einen Theil der Base und werden sauer, und die fixen, aber schwächeren Säuren lassen dieselbe gänzlich entweichen. Mit mehreren Metallsalzen bildet dasselbe sowohl neutrale als basische Doppelsalze, von denen viele krystallisiren und weit beständiger sind, als die einfachen Salze. Solche Salze hat Unverdorben dargestellt mit Chlorgold und Chlorplatin, mit Kupferoxydsalzen von Schwefelsäure und Essigsäure, und mit Quecksilberchlorid; basische Kupfersalze löst das Odorin mit blauer Farbe auf. Von Chlor wird das Odorin zersetzt, ein Drittel verwandelt sich in salzsaures Odorin, und die übrigen $\frac{2}{3}$ bilden einen unlöslichen gelben Körper, der von Alkali in einen harzartigen, im Alkali unlöslichen, und in einen braungelben, pulverförmigen, im Alkali löslichen, zerlegt wird. Diese interessante Zersetzung hat Unverdorben nicht von der theoretischen Seite untersucht, so

daſs die Frage, ob die Zersetzung durch Abscheidung von Wasserstoff aus $\frac{2}{3}$ der Base, oder durch Abscheidung von Sauerstoff aus $\frac{1}{3}$ geschehe, sich beantworten lieſs. Ueberhaupt würden die Untersuchungen über diese Salzbasen viel an Sicherheit gewonnen haben, wenn ihre elementare Zusammensetzung bestimmt worden wäre.

Das *Animin* ist ein ölartiger Körper, der sich in 20 Th. kalten Wassers auflöst, sich aber aus dieser Auflösung, wenn sie zum Kochen erhitzt wird, groſsentheils wieder niederschlägt. Die geröthete Lackmustinctur färbt es violett. Von Alkohol, Aether und Oelen wird es in allen Verhältnissen aufgelöst. Seine Verbindungen mit Säuren sind denen vom Odorin ganz ähnlich, werden aber beim Abdampfen weniger leicht zersetzt, weil das Animin weniger flüchtig ist. In seinen Verwandtschaften wetteifert es mit dem Odorin, so daſs man mit dem einen das andere aus seinen Verbindungen mit Säuren nur zum Theil austreiben kann. Mit den angeführten Metallsalzen gibt das Animin krystallisirende Doppelsalze, aber mit Goldchlorid eine ölartige, braune, und mit Quecksilberchlorid eine ölartige, farblose Verbindung. Das Animin sowohl, als auch das Odorin, verbinden sich, wie andere Salzbasen, mit den electronegativen Harzen, und lösen dieselben gleich den Oelen auf.

Das *Olanin* (aus den ersten Silben von Oleum und animale) sieht wie ein fettes Oel aus, ist farblos, und hat einen eigenen, gerade nicht unangenehmen Geruch. In der Luft wird es braun, und bildet das von Unverdorben so genannte Fuscin. Es wirkt wenig auf die Farbe von geröthetem Lackmuspapier. In Wasser ist es wenig

Digitized by Google

auflöslich, leicht auflöslich in Alkohol und Aether. Seine einfachen Salze sind den vorhergehenden ähnlich. Seine Doppelsalze mit den erwähnten Metallsalzen sehen wie Oele, oder, wenn sie fest sind, wie Harze aus. Das Doppelsalz mit Eisenchlorid ist ein dunkelbraunes Oel, welches die bemerkenswerthe Eigenschaft hat, daſs es sich aus seiner in der Kälte gesättigten Auflösung in Wasser, wozu 2 Th. von letzterem nöthig sind, beim Erwärmen zur Hälfte daraus in Gestalt eines Oels absetzt, welches sich beim Erkalten wieder auflöst. Diese Doppelsalze werden von Säuren nicht zersetzt.

Wird unrectificirtes Dippelsches Oel so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch Aufbrausen entsteht, hierauf noch eine gleiche Quantität Säure zugesetzt, und das Gemische einige Stunden lang unter Umschütteln macerirt, so enthält die Flüssigkeit, nachdem man sie abgegossen, und das zurückbleibende Oel mit Wasser, welches man zur anderen Flüssigkeit gieſst, gut ausgewaschen hat, saure Salze von den fetten Salzbasen nebst einer Portion Brandöl aufgelöst. Dieses Oel sucht man auf die Art zu zersetzen und abzuscheiden, daſs man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäſse 3 Stunden lang kocht, während man das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt. Hierdurch wird das Oel verharzt und Harz abgeschieden. Die braune Flüssigkeit wird hierauf, um die Verharzung zu befördern, mit $\frac{1}{10}$ Salpetersäure vermischt, und bis zu $\frac{1}{4}$ Rückstand abgedampft. Sie wird dann bis zu ihrem vorigen Volum verdünnt und fast, aber nicht vollständig, mit kohlensaurem Natron gesättigt, und darauf so lange in einer Retorte abdestillirt, als in dem Destillat noch Animin und Odorin enthalten ist, was

Digitized by Google

sich leicht an dem Geruch des Destillats erkennen läſst. Diese können nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure durch Abdampfen concentrirt, und vermittelst ungelöschten Kalks von dem schwefelsauren Salz abdestillirt werden.

Die in der Retorte zurückbleibende saure Flüssigkeit enthält die vierte der von Unverdorben entdeckten fetten Salzbasen, nämlich das *Ammolin.* Man erhält dasselbe, indem man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron übersättigt, so daſs sowohl Ammoniak als Ammolin frei werden, worauf die Flüssigkeit beim Abdampfen ein braunes Oel absetzt, welches aus Ammolin und Fuscin besteht, und welches durch vorsichtige Destillation das Ammolin farblos liefert, indem das Fuscin zurückbleibt. Das Destillat enthält gleichwohl noch einige fremde Stoffe, die sich vermittelst kochenden Wassers ausziehen lassen.

Das Ammolin ist farblos, ölartig, schwerer als Wasser, hat fast einen so hohen Siedepunkt wie die flüchtigen Oele, destillirt mit Wasser schwer über, löst sich in 200 Th. kalten, in 40 Th. kochendheiſsen Wassers auf, und in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Seine Auflösungen können ohne merkbaren Verlust abgedampft werden. Es bläut stark die Lackmustinctur und Lackmuspapier. Es treibt das Ammoniak sowohl aus Salmiak als schwefelsaurem Ammoniak aus; mit den Säuren gibt es ölförmige Salze, und mit Metallsalzen Doppelsalze, die den entsprechenden vom Olanin gleichen. Salzsaures und essigsaures Ammolin sind sublimirbar. Chlor zersetzt das Ammolin und bildet Salmiak, Animin, Fuscin und Extractivstoff. Das Ammolin verbindet sich mit mehreren Harzen und Extractivstoffen.

Digitized by Google

G e o l o g i e.

Wärme der Erde.

In einer sehr interessanten Abhandlung *) hat A. von Humboldt die verschiedenen Umstände zusammengefaſst, die in jedem einzelnen Landstrich auf dessen mittlere Temperatur und Klima Einfluſs haben können; diese stehen bekanntlich in keinem directen Verhältniſs mit der Breite, sondern es influiren darauf eine Menge einzelner und für jedes Land eigener Umstände; denn so sind z. B. die europäischen Länder unter gleicher Breite wärmer als die von Asien, weil die Mittagslinie südlich unter Europa über Afrika, also über festes Land geht, welches stärker erwärmt wird, als das Meer, und von welchem ersteren dann ein groſser Theil der aufsteigenden heiſsen Luftströme nördlich gehen, und die Länder, über welche sie streichen, erwärmen. Südlich von Asien dagegen streicht die Mittagslinie hauptsächlich über Wasser. Ich muſs mich übrigens hier begnügen, auf die Abhandlung selbst und das Studium der darin enthaltenen, so groſsartig aufgefaſsten Ansichten zu verweisen.

Im Zusammenhang mit diesem Gegenstande stehen einige Untersuchungen von Erman d. j. über die Temperatur der Quellen in der Gegend von Königberg **). Er fand dieselbe variiren zwischen +5°,22, was die niedrigste war, und die im März beobachtet wurde, und +7,74 im Octo-

*) Poggend. Annalen XI. 1. **) A. a. O. p. 297.

Digitized by Google

ber. In den Monaten Juni, Juli, August und September wurden zwar keine Beobachtungen angestellt, aber durch Rechnung fand Erman, daſs im September die Temperatur am höchsten, nämlich 7,898, sein müsse.

Die bis jetzt gemachten Erfahrungen über die innere Temperatur der Erde sind von Cordier*) gesammelt und näher geprüft worden. Er glaubt aus dieser Zusammenstellung den Schluſs ziehen zu können: 1) Daſs die Masse des Erdballs sich in geschmolzenem flüssigen Zustand befinde, und mit einer erstarrten Kruste von ungefähr 12 bis 15 Meilen Dicke umgeben sei, in welcher die Temperatur auf jede 15 Meter um 1° Cels. steige. Dieſs letztere kann jedoch nur für einen kleinen Theil der äuſsersten Schicht richtig sein, und das Verhältniſs muſs sich sehr bedeutend ändern, je näher man dem noch flüssigen Theile kommt. 2) Daſs das häufige Vorkommen vulkanischer Erscheinungen in früheren Zeiten in allen Gegenden der Erde darin begründet gewesen wäre, daſs die erstarrte Kruste einen weit geringeren Durchmesser hatte, und bei darauf wirkendem Druck leichter zu durchbrechen war, so daſs auch die Lava meistens durch Spalten ausgeflossen sei. Aber die vulcanischen Phänomene würden um so seltener, je dicker die Kruste werde; daſs aber die Lava heut zu Tage aus demselben Reservoir wie vormals komme, scheine daraus hinlänglich hervorzugehen, daſs sie noch jetzt von derselben Beschaffenheit, wie die ältesten vulcanischen Gebirgsarten sei.

Als diese Abhandlung in der französischen

---

*) Annales des Mines 1827. II. 53.

Akademie der Wiſsenſchaften vorgetragen wurde, ſuchte Ampère *) die Richtigkeit jener Schlüſse zu beſtreiten, und glaubte dagegen, daſs die gefundene höhere Temperatur im Innern der Erde, nahe unter ihrer Oberfläche, von den electriſchen Strömungen hergeleitet werden müſse, die nach ſeiner Annahme von Oſten nach Weſten gehen, und die Urſache der magnetiſchen Phänomene der Erde ſind.

Aberrationen in der Länge des Secundenpendels.

Bei den Pendelverſuchen, die von Duperrey auf ſeiner Entdeckungsreiſe mit der Corvette la Coquille angeſtellt wurden, ergab es ſich, daſs auf Isle de France das Pendel am Tage 13 bis 14, und auf der Inſel Aſcenſion 5 bis 6 Oſcillationen mehr machte, als es nach der Rechnung machen ſollte. Hierdurch werden ältere Beobachtungen beſtätigt, daſs auf vulcaniſchem Boden die Schwingungen des Pendels beſchleunigt werden. Uebrigens leiteten dieſe Pendelverſuche zu dem gewiſs nicht unerwarteten Reſultate, daſs am Südpol die Abplattung der Erde ganz ſo wie am Nordpol beſchaffen iſt.

Bildung der Flötzformation.

Eine für die Geologie ſehr wichtige Frage iſt, ob die ſecundären Erdſchichten ſich unter Waſser gebildet haben. Dieſe Frage iſt von Prevoſt **) einer Unterſuchung unterworfen worden, indem er mit vielem Scharfſinn alle Erfahrungen, aus denen ſich hierüber etwas abnehmen läſst, geſammelt und beurtheilt hat. Aus dieſen Unterſuchungen hat er gefunden, daſs kein geologiſches Phänomen für die Exiſtenz einer urſprünglichen Continental-Oberfläche zu ſprechen

*) Journal de Pharm. XIII. 455.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 419.

Digitized by Google

scheine, sondern er bleibt bei dem Schluſs stehen, daſs die letzten, die sogenannten Flötzformationen, ihre Bildung in einem ruhigen und tiefen Meere begonnen haben, indem sich daraus die beiden Kalklagen (die zwei Varietäten der Kreide), welche die unterste Schicht dieser Formation bilden, abgesetzt hätten. Dabei aber wird man fragen, woher alle der kohlensaure Kalk, den dieses Meer enthielt, gekommen sei, in welchem Zustand er darin enthalten gewesen, und warum er zuletzt daraus niedergefallen sei. Er nimmt dann 6 auf einander folgende Epochen an, die neue Schichten abgesetzt, oder die Lage und das Ansehen der Masse verändert hätten. Da einmal die Geschichte der Bildung dieser Formationen für uns verloren ist, so werden wir wohl niemals zu einer richtigen Kenntniſs ihrer Entstehung gelangen; denn es können dabei Ursachen von einer für unsere Erfahrung so fremden Beschaffenheit mitgewirkt haben, daſs wir sie vielleicht nicht einmal vermuthen können. Auf jeden Fall verdient dieser Gegenstand, durch nüchterne Speculationen, wie die obigen, bearbeitet zu werden, denn immer muſs wenigstens ein Theil der so durch Vermuthungen aufgestellten Geschichte wahr werden.

L. von Buch *) hat in einer sehr interes- **Geschiebe.**
santen Abhandlung Untersuchungen über die Kraft angestellt, durch welche in den Alpen jene losen Steinblöcke, die wir Geschiebe nennen, oft sehr weit weg transportirt, und zuweilen sehr hoch auf Bergen abgesetzt worden sind. Es gibt eigentlich zwei Hypothesen, die von dieser sonderbaren Wegführung aufgestellt werden können, und deren

*) Poggend. Annal. IX. 575.

Wahrſcheinlichkeit durch die Erſcheinungen, die ſich noch heut zu Tage zuweilen in den Schweizer Alpen ereignen, unterſtützt wird; nach der einen nämlich reiſst das, unaufhörlich aus der Schneeregion herabſteigende Eis (die Gletſcher) Steinblöcke mit ſich, und läſst ſie, nach dem Aufthauen, auf der Erde zurück *); nach der anderen ſammelt ſich das Waſſer eines Fluſſes, der in ſeinem Laufe gehemmt wird, in einem Thale ſehr hoch an, und es wird dadurch endlich ein Durchbruch bewirkt, wodurch das hervorbrechende Waſſer Erde, Sand, Kies und Steinblöcke ſelbſt von gröſserem Durchmeſſer mitreiſst; denn dieſes Waſſer iſt nicht mehr reines Waſſer, ſondern eine dicke, ſich fortbewegende Maſſe aus dieſen Subſtanzen, in welcher die ſchweren Blöcke nicht ſchnell genug zu Boden gelangen können, ſondern mit dem Ganzen oft weit weggeführt werden. Hiervon hat man ein ziemlich neues Beiſpiel vor einigen Jahren bei dem Durchbruch eines, durch einen Gletſcherwall aufgeſtaueten See's in Wallis gehabt, wobei viele Felsblöcke, Trümmer, Steine, Erde, Sand u. s. w. mit fortgeriſſen, und Granitblöcke von auſserordentlicher Gröſse in einer Entfernung von 6 Meilen abgeſetzt wurden. — Mit ſehr groſser Wahrſcheinlichkeit ſucht von Buch zu zeigen, daſs den in den Alpen ſtatt gehabten Wegführungen von Geſchieben die letztgenannte Urſache zu Grunde liege, daſs ſie nicht, wie einige Naturforſcher angenommen haben, mit einer allgemeinen Fluth, die in einer einzigen Richtung über die ganze Erde Grus und Geſchiebe geführt habe, in Verbindung zu ſtehen ſcheinen, ſondern

*) Vergl. Jahresb. 1826. p. 285.

Digitized by Google

daſs sie von einzelnen localen Fluthen herrühren, die folglich nach dem Laufe der einzelnen Thäler eine ungleiche Richtung gehabt haben, und daſs diese Katastrophen wahrscheinlich durch vulcanische Phänomene verursacht worden sind, indem das Urgebirge von Innen aus gehoben worden ist, und die Uebergangs- und Flötzschichten durchbrochen hat; hierbei nun wurde der Lauf der Wasser gehemmt, bis sie, zu einem hohen Stande angesammelt, das Hinderniſs durchbrechen konnten, oder es wurden Seen, durch Erhebung des Bodens, auf einmal entleert, u. s. w. Es ist also klar, daſs in den Alpen speciell solche Phänomene statt gefunden, und sich daselbst öfters wiederholt haben können. Gleichwohl möchten jedoch die Geschiebe, welche in so ungeheurer Menge ganz Scandinavien bedecken, und sich noch selbst bis in die Ebenen von Berlin verbreiten, nicht auf dieselbe Art herbeigeführt worden sein. Es muſs einem solchen Transport auf so weite Entfernungen noch eine allgemeinere und gewaltsamere Ursache zu Grunde liegen, und es steht diese Erscheinung wahrscheinlich mit der Bildung der Alluvialerde, in und auf welcher diese Geschiebe liegen, und mit der Formation jener in Schweden so häufig vorkommenden, sich weit erstreckenden Hügelketten von Sand und Kies (Åsar) im Zusammenhang.

Von L. v. Buch *) ist ferner eine Abhandlung über den Zusammenhang der Vulcane auf der Erdoberfläche erschienen. Aber diese interessanten Ansichten erfordern, daſs man sie unabgekürzt studire; es läſst sich daraus kein Auszug Vulcane.

*) Poggend. Annal. X. 1. 169. 315. 514.

Digitized by Google

machen, ohne das ganze Bild unvollständig zu geben. „Es theilen sich alle Vulcane der Erdoberfläche, sagt v. Buch, in zwei wesentlich von einander verschiedene Klassen: in *Central-* und in *Reihen-Vulcane*. Jene bilden allemal den Mittelpunkt einer groſsen Menge um sie her, fast gleichmäſsig nach allen Seiten hin wirkender Ausbrüche. Diese, die Reihen-Vulcane, liegen in einer Reihe hinter einander, oft nur wenig von einander entfernt, wie Essen auf einer groſsen Spalte, was sie denn wohl auch sein mögen. Man zählt auf solche Art zuweilen zwanzig, dreiſsig oder auch noch mehr Vulcane, und so ziehen sie sich über bedeutende Theile der Erdoberfläche hin. In Hinsicht ihrer Lage sind sie dann wiederum von zweierlei Art. Entweder erheben sie sich als einzelne Kegelinseln aus dem Grunde der See; dann läuft gewöhnlich ihnen zur Seite ein primitives Gebirge völlig in derselben Richtung, dessen Fuſs sie zu bezeichnen scheinen, — oder diese Vulcane stehen auf dem höchsten Rücken dieser Gebirgsreihe und bilden die Gipfel selbst. — In ihrer Zusammensetzung und in ihren Producten sind diese beiden Arten von Vulcanen nicht von einander verschieden. Es sind fast jederzeit, nur mit wenigen Ausnahmen, Berge von Trachyt, und die festen Producte daraus lassen sich auf solchen Trachyt zurückführen." — v. Buch betrachtet die Vulcane als offene Communicationen in der fest gewordenen Rinde der Erde, die mit der inneren geschmolzenen Masse, die durch zufällige Ursachen zu Zeiten durch diese, noch von Zeit zu Zeit sich bildenden Oeffnungen ausgepreſst wird, in Gemeinschaft stehen. — Zu den Central-Vulcanen rechnet er 1) die Liparischen In-

Digitized by Google

seln, 2) den Aetna, 3) die phlegräischen Felder mit dem Vesuv, 4) Island, 5) die Azorischen Inseln, 6) die Canarischen Inseln, 7) die Cap-Verdischen Inseln, 8) die Gallopagos, 9) die Sandwich-Inseln, 10) die Marquesas, 11) die Societäts-Inseln, 12) die freundschaftlichen Inseln, 13) Bourbon. Als zweifelhafte Central-Vulcane werden noch angeführt: der Demavend, zwischen dem Caspischen Meere und den Ebenen von Persien; der Ararat; der Seiban-Dagh, am nördlichen Ende des See's Van; die tartarischen Berge östlich von China. — Reihen-Vulcane: 1) die griechischen Inseln, 2) die Westaustralische Reihe, 3) Reihe der Inseln von Sunda, 4) die Reihe der Molucken und Philippinen, 5) Reihe der japanischen und kurilischen Inseln und von Kamtschatka, 6) Reihe der Aleutischen Inseln, 7) Reihe der Marianen, 8) Reihe von Chili, 9) von Quito, 10) Reihe der Antillen, 11) Reihe von Quatimala, 12) von Mexico.

Vulcan-Ausbrüche durch Spalten.

Eine von Ellis *) gegebene Beschreibung der Eruptions-Spalten in einem Thal oder Kessel auf Owaihi, einer der Sandwich-Inseln, ist dadurch merkwürdig, weil dadurch in unserer Zeit die Wirklichkeit der Eruptionsart erwiesen wird, von der wir vermuthen, daſs sie in den frühesten Perioden unserer Erde stattgefunden habe.

Vulkan auf Island.

Auf Island soll den 13. Febr. 1827, auf einem der schneebedeckten Berge dieser Insel, ein Vulcan ausgebrochen sein. — Am 20. Juni 1827 fand Capitain Sauvage *), auf der französischen Goëlette Bonne Emma, 20 Lieus östlich von den Azo-

*) A. a O. IX. 141.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 418.

Digitized by Google

ren, eine 3 Lieus weite Strecke des Meeres mit Bimstein, Zuckerrohr, Stroh und Holzstücken bedeckt. Dieser Umstand scheint auf einen Vulcan-Ausbruch zu deuten, worüber aber bis jetzt noch weitere Nachrichten fehlen.

Erdbeben. Die im Laufe von 1827 bemerkten Erdstöſse sind alle von so gelinder Beschaffenheit gewesen, daſs dadurch kein Schaden verursacht wurde; keiner von allen, die bemerkt und bekannt geworden sind, hat besondere Aufmerksamkeit verdient.

Berichtigungen im Jahresbericht 1828.

Seite 175 Zeile 13 v. o. ist ausgelassen: „diejenigen, welche glauben, daſs die Mineralogie noch einen höheren Zweck, als die Kenntniſs der äuſseren Eigenschaften der Mineralkörper, hat, werden gewiſs finden, daſs diese Zusammenstellungen und klareren Ansichten, zu denen sie führen, von groſsem Werth sind.

— 190 — 5 v. u. ist nach „durchsichtigen Serpentin von" zu setzen: Hvittis in Finnland. 8) Serpentin von.

Jahresbericht 1829.

Seite 9 Zeile 12 v. o. statt „durch das Zittern einer beweglichen Zunge gegen eine unbewegliche entsteht", lies: entsteht, indem eine bewegliche zitternde Zunge einen durch eine Röhre gehenden Luftstrom periodisch unterbricht,

— 113 — 3 v. u. statt Zink l. Zinn.

— 143 — 13 v. u. ist nach „Chlorüren" hinzuzusetzen: der Radicale.

— 208 — 14 v. u. $AgAu^5$ soll wohl heiſsen $AgAu^2$.

— 215 — 2 v. o. st. $\frac{M}{F}$ lies $\frac{M}{f}$

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Digitized by Google